Lumineszenzthermochromie von Kupfer(I)-halogen-Verbindungen mit organischen Stickstoffbasen

Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Erika Eitel
aus Stuttgart

1979

Lumineszenzthermochromie von Kupfer(I)-halogen-Verbindungen mit organischen Stickstoffbasen

Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Erika Eitel
aus Stuttgart

1979

Tag der mündlichen Prüfung:	26. Oktober 1979
Dekan:	Prof. Dr. M. Hanack
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. D. Oelkrug
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. H. Oberhammer

A b s t r a c t

EITEL, ERIKA

LUMINESZENZTHERMOCHROMIE VON KUPFER(I)-HALOGEN-VERBINDUNGEN MIT ORGANISCHEN STICKSTOFFBASEN
SPEKTROSKOPIE UND RÖNTGENSTRUKTUANALYSE

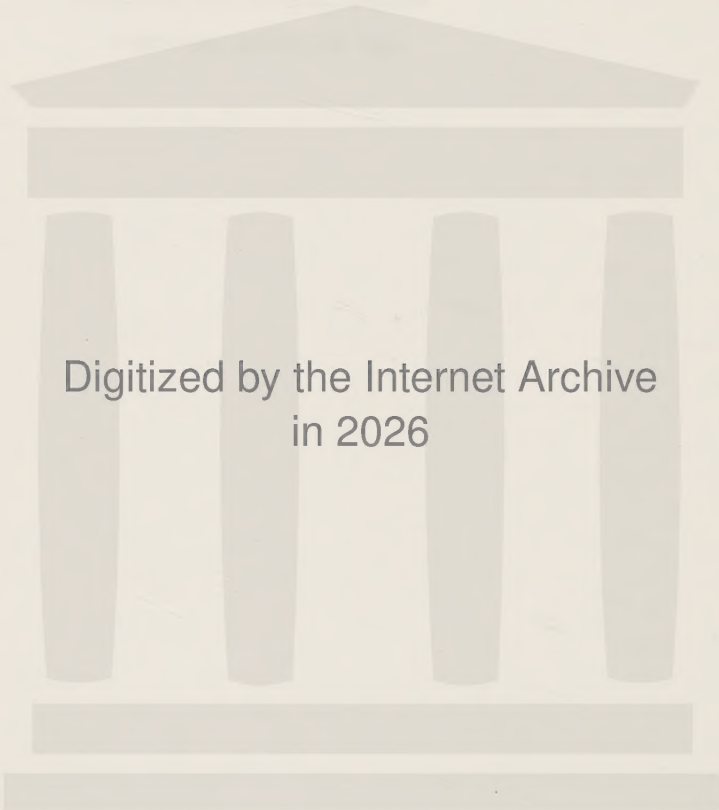
Unter Lumineszenzthermochromie (LTC) versteht man die Fähigkeit eines Festkörpers, seine Lumineszenzfarbe reversibel in Abhängigkeit von der Temperatur zu ändern. In der vorliegenden Arbeit handelt es sich um Kupfer(I)-halogen-Verbindungen mit organischen aromatischen Stickstoffbasen, die bei Raumtemperatur gelb bzw. rot und bei Tieftemperatur (T=15K) blau lumineszieren. Es wurde festgestellt, daß außer der Art des Halogens und der Elektronendichte der Pyridinbase auch eine Änderung der Kristallstruktur Einfluß auf die Lage der Lumineszenz- und Lumineszenzanregungsspektren, sowie auf das Auftreten der LTC überhaupt, nehmen kann.

Aus den Komponenten CuJ und Pyridin konnten zwei Strukturisomere dargestellt werden, von denen nur das Tetramere $[Cu(py)J]_4$ diese Eigenschaft zeigt. Die Struktur des nur blau emittierenden Isomeren wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt. Es handelt sich um Kristalle der Raumgruppe $P\,2_1/c$ mit den Gitterkonstanten a= 918,2pm, b=420,4pm, c=1904,9pm und β=111,56°. Sie sind aus unendlichen, gewinkelten CuJ-Doppelkettenmolekülen aufgebaut.

Aufnahme von Lumineszenz- und Anregungsspektren bei verschiedenen Temperaturen zeigte den Einfluß des Halogens bzw. der Stickstoffbase. Die relativen Bandenintensitäten im Lumineszenzumwandlungsbereich und die Lumineszenzlebensdauerkurven wurden zur Erstellung eines kinetischen Modells für die Besetzung und Emission aus verschiedenen Anregungszuständen und zur Berechnung von Aktivierungsenergien für die Lumineszenzumwandlung verwendet. Die fraglichen Elektronenübergänge konnten definierten Termen zugeordnet werden.

Das Auftreten von LTC beruht auf einem relativ starken Unterschied zwischen den Gleichgewichtsgeometrien des Grund- und Anregungszustands, der nur in hinreichend beweglichen Molekülen verwirklicht werden kann.

Meinen Eltern mit Reinhard
und Wolfgang gewidmet


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536516_0071

Mein besonderer Dank gilt meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. D. Oelkrug,

für die Initiative zu dieser Dissertation, für sein stetes förderndes Interesse an der vorliegenden Arbeit und für die Gewährung ausgezeichneter Arbeitsbedingungen.

Herrn Prof. Dr. J.Strähle möchte ich für seine wertvolle Hilfe bei der Kristallstrukturanalyse und die Bereitstellung von Röntgengeräten und Rechenzeit herzlich danken.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

		Seite
I	Einleitung und Problemstellung	1
II	Strukturprinzipien von Kupfer(I)-Verbindungen	4
III	Röntgenstrukturanalyse einer neuen Modifikation eines Kupfer(I)-jodid-pyridino-Komplexes	7
	1 Darstellung der Einkristalle zweier Cu(py)J - Modifikationen	7
	1.1 Darstellung der monoklinen Modifikation I $[Cu(py)J]_\infty$	7
	1.2 Darstellung der orthorhombischen Modifikation II, $[Cu(py)J]_4$	8
	2. Zersetzung der Cu(py)J -Kristalle durch Temperaturerhöhung	8
	3 Gitterkonstanten und Raumgruppe von $[Cu(py)J]_\infty$, Modifikation I	11
	4 Identifizierung von $[Cu(py)]_4$, Modifikation II	12
	5 Messung der Reflexintensitäten an Mod. I	14
	6 Erstellung und Verfeinerung des Strukturmodells von $[Cu(py)J]_\infty$	15
	7 Diskussion der Struktur I, $[Cu(py)J]_\infty$, und Vergleich mit der Struktur II, $[Cu(py)J]_4$	17
	7.1 Der Cu-J-Bindungsabstand und die Umgebung des Jods	19
	7.2 Der Cu-N-Bindungsabstand	24
	7.3 Die Pyridinringe	24
	7.4 Der Kupfer-Kupfer-Abstand	25
	7.5 Wasserstoffbrückenbindungen -C-H...J≡ und -C-H..π_{arom} in den beiden Kristallmodifikationen	26
IV	Kupfer-Kupfer-Wechselwirkungen in anderen Verbindungen	30
	1 Verbindungen der allgemeinen Formel (CuXL), die zu Mod. I bzw. Mod. II isostrukturell sind	30

Seite

2 Die Diskussion über Cu(I)-Cu(I)- Wechselwirkungen 32
V Elektronenübergänge in Kupfer(I)-Komplexen 36
VI Ergebnisse der spektroskopischen Messungen 40
1 Lumineszenz- und Lumineszenzanregungsspektren 40
1.1 Spektren bei T = 15 K 40
1.1.1 Eigenschaften von $[Cu(py)J]_4$ und Cu(3-pic)J 43
1.2 Spektren bei 15 K ≤ T ≤ 295 K 44
1.2.1 Die Lumineszenzthermochromie von $[Cu(py)J]_4$ und Cu(3-pic)J 44
1.2.2 Spektren weiterer lumineszenzthermochromer Komplexe 48
1.3 Voraussetzungen für das Auftreten von R- und B-Banden 51
1.4 Bandenintensitäten im Bereich der Lumineszenzumwandlung 52
1.5 Nicht lumineszenzthermochrome Verbindungen 55
1.5.1 Verbindungen mit aromatischen Stickstoffbasen 55
1.5.2 Kupferjodid-Komplexe mit aliphatischen Stickstoffbasen 58
2 Lumineszenzlebensdauern und Abklingprozesse 60
2.1 An- und Abklingphase der Lebensdauerkurve der R-Lumineszenz - am Beispiel $Cu_2(2,4\text{-lut})J_2$ 60
2.2 Lumineszenzabklingzeiten angeregter R- und B-Zustände in Abhängigkeit von der Temperatur 61
2.3 Der Einfluß des Halogens 62
VII Auswertung und Diskussion der spektroskopischen Meßergebnisse 64
1 Abschätzung von Oszillatorenstärken und Extinktionskoeffizienten 64
2 Vorgehen bei der Zuordnung der emittierenden Terme 66
2.1 Zuordnung der blauen Lumineszenz (B) 68
2.1.1 Einfluß des Stickstoff-Liganden auf die Lage der B-Bande 68

Seite

2.1.2 Einfluß des Halogens auf die Lage der B-Bande 70
2.2 Zuordnung der roten bzw. gelben Lumineszenz (R) 72
2.2.1 Einflüsse der Liganden auf den R-Übergang 73
3 Modell zur Lumineszenzumwandlung 75
3.1 Energetische Verknüpfung von R- und B-Lumineszenz 75
3.2 Bestimmung der Aktivierungsenergien für die Lumineszenzumwandlung 77
VIII Experimentelles 82
1 Darstellung der Untersuchungssubstanzen 82
1.1 Ausgangsverbindungen 82
1.1.1 Kupferhalogenide 82
1.1.2 Stickstoffbasen 83
1.1.3 Lösungsmittel und weitere Reagenzien 84
1.2 Darstellungsmethoden 84
1.2.1 Komplexe mit Kupferjodid 84
1.2.1.1 $[Cu(py)J]_4$ und $[Cu(py)J]_\infty$ 84
1.2.1.2 $Cu_2(2\text{-pic})J_2$ und Cu(2-pic)J
$Cu_2(2,6\text{-lut})J_2$ und Cu(2,6-lut)J
$Cu_2(2,4\text{-lut})J_2$ und Cu(2,4-lut)J
$Cu_2(3,4\text{-lut})J_2$ und Cu(3,4-lut)J ... 85
1.2.1.3 Cu(3-pic)J 86
1.2.1.4 Cu(4-pic)J 86
1.2.1.5 Cu(3,5-lut)J 86
1.2.1.6 Cu(3acpy)J und Cu(4acpy)J 87
1.2.1.7 Cu(pip)J und Cu(morph)J 87
1.2.1.8 $Cu(NH_3)J$ und $Cu(NMe_3)J$ 87
1.2.2 Komplexe mit Kupfer(I)-bromid und Kupfer(I)-chlorid 87
1.2.2.1 Cu(py)Br und Cu(py)Cl 87
1.2.2.2 $Cu_2(2\text{-pic})Br_2$ und Cu(2-pic)Br 88
1.2.2.3 $Cu_2(2,4\text{-lut})Br_2$ und Cu(2,4-lut)Br 89
1.2.2.4 $Cu_2(2,6\text{-lut})Br_2$ und Cu(2,6-lut)Br 90
1.2.2.5 Cu(4-pic)Br 90
1.2.2.6 Cu(3acpy)Br und Cu(4acpy)Br 90
1.2.2.7 Cu(2-pic)Cl 91
1.2.2.8 Cu(4-pic)Cl 91
1.2.2.9 Cu(3acpy)Cl und Cu(3acpy)Cl 91

Seite

2 Analysen der Untersuchungssubstanzen 92
2.1 Analysenmethoden 92
2.1.1 Kupfer 92
2.1.2 Chlor und Brom 92
2.1.3 Jod 92
2.1.4 Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff 92
2.2 Analysenergebnisse 92
3 Spektroskopische Messungen 94
3.1 Lumineszenz- und Lumineszenzanregungs-spektren 94
3.2 Lumineszenzabklingzeiten 96
3.3 Anbringung und Thermostatisierung der Proben 97
4 $F_o - F_c$- Tabelle von $[Cu(py)J]_\infty$ 98
5 Liste der verwendeten Rechenprogramme 106
IX Zusammenfassung 107
X Literaturverzeichnis 110

I. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Kupfer(I)-halogenkomplexe mit organischen Stickstoffbasen lumineszieren intensiv beim Bestrahlen mit ultraviolettem Licht. Bei Raumtemperatur wird eine gelbe Emissionsbande registriert. Kühlt man die Proben mit flüssigem Stickstoff auf 77K ab, so verschwindet die langwellige, gelbe Emissionsbande allmählich zugunsten einer kürzerwelligen, blauen Lumineszenz, die bei den meisten der untersuchten Substanzen bei tiefer Temperatur alleine bestehen bleibt und den augenfälligen Farbumschlag verursacht, für den der Begriff Lumineszenzthermochromie geprägt wurde [1-6]. Der Farbumschlag des Lumineszenzlichtes ist reversibel und durch Änderung der Probentemperatur beliebig oft wiederholbar.

Das Phänomen läßt sich nur am Festkörper beobachten, da die Komplexe sich nicht unzersetzt lösen. Das heißt jedoch nicht, daß die Lumineszenzumwandlung auf einem Festkörpereffekt, z.B. einer Änderung der Kristallstruktur beim Abkühlen bzw. Aufheizen beruhen muß.

Obwohl das charakteristische Lumineszenzverhalten der Kupfer(I)-halogenide, v.a. der relativ stabilen Jodide, als empfindlicher Nachweis auf Stickstoffbasen dient [7-9], existieren über den Mechanismus der temperaturabhängigen Farbumwandlungen bisher keine genauen Vorstellungen.

Eine erste quantitative Basis für diese rein phänomenologischen Betrachtungen schufen RADJAIPOUR und OELKRUG [10] durch eine Analyse der Lumineszenz- und Lumineszenzanregungsspektren des $[Cu(py)J]_4$, sowie durch Bestimmung der Lumineszenzquantenausbeuten und Abklingkurven im Temperaturbereich zwischen 10 und 295K.

Welche Elektronenübergänge sind nun prinzipiell in den in der vorliegenden Arbeit zur Diskussion stehenden Verbindungen denkbar und können für die beobachteten Lumineszenzprozesse verantwortlich gemacht werden?

Der Beantwortung dieser Frage legt man die von RASTON

und WHITE [11] durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärte Struktur des $[Cu(py)J]_4$ zugrunde. Bei den in sich abgeschlossenen tetrameren Clustern kommt dem Kupfer(I) eine verzerrt tetraedrische Koordination $[\geq NCuJ_3]$ zu, das Jod bildet die Spitze einer trigonalen Pyramide $[JCu_3]$. Im Zentralatom Kupfer(I) selbst sind wegen der abgeschlossenen 3d-Schale nur Übergänge in unbesetzte Orbitale mit der Hauptquantenzahl $n \geq 4$ möglich.
Zur Diskussion stehen auch Anregungen des π-Elektronensystems des Heterozyklus, Elektronen-Übertragungsprozesse zwischen Kupfer(I) und den Halogenen bzw. dem ungesättigten Liganden und Kombinationen der genannten Möglichkeiten. Außerdem sollen elektronische und schwingungsbedingte Prozesse oder eine Umordnung der Kristallbausteine im angeregten Zustand betrachtet werden. Schließlich sind auch Wechselwirkungen zwischen den Tetrameren bzw. andersartiger, in sich abgeschlossener $[Cu(py)J]$- Einheiten denkbar, etwa über Halogen-Heterozyklus-Kontakte oder π-π- Wechselwirkungen der aromatischen Systeme untereinander.

Welche spektroskopischen und präparativen Möglichkeiten sollen genützt werden, um die Elektronenübergänge zuzuordnen und die Ursachen der Lumineszenzthermochromie aufzuklären?
Sollte das π-System des heterozyklischen Liganden Anlaß zu Elektronenübergängen geben oder als Partner in einem Charge-Transfer-Übergang fungieren, so muß eine Veränderung des mesomeren Elektronensystems durch Substituenteneinflüsse gewisse Auswirkungen auf das Lumineszenzverhalten haben [12-14]. Besonders drastisch wird sich dann vor allem der Ersatz der aromatischen durch eine aliphatische Base auswirken [15]. Ein Austausch von Jod durch Brom und Chlor soll Effekte der Elektronegativität und der Ionengröße des Halogens erhellen. Es ist bekannt, daß beim Ersatz des Jods durch ein Halogen mit geringerem Radius eine Clusterstruktur mit fast idealem würfelförmigem $(CuX)_4$- Grundgerüst gebildet wird [16-18]. Eine Änderung der σ-

und π-Bindungsverhältnisse ist die unmittelbare Folge. Diese Verhältnisse ändern sich selbstverständlich auch dann, wenn die Clusterstruktur aufbricht, und eine neue Molekülanordnung entsteht [19]. Derart veränderte Bindungsenergien rufen u.U. auch veränderte Elektronenübergangsenergien und -wahrscheinlichkeiten hervor.

Schließlich können aus der Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzbandenintensitäten im Umwandlungsbereich die Aktivierungsenergien für die Besetzung unterschiedlicher emittierender Terme berechnet werden. Dies gelingt mit Hilfe eines in der Kinetik gebräuchlichen Formalismus, der Arrheniusgleichung: Sofern für die gefundenen Aktivierungsenergien eine Beziehung zu systematischen Veränderungen in der Natur der betreffenden Testsubstanzen hergestellt werden kann, ist dies ein aussagekräftiges Kriterium, Elektronenübergänge auszuschließen bzw. definierten Termen zuzuordnen.

II. STRUKTURPRINZIPIEN VON KUPFER(I)-VERBINDUNGEN

Kupfer(I) besitzt die Elektronenkonfiguration (Ar $3d^{10}$) und ist im Grundzustand diamagnetisch. Das Bestreben des Kupfer(I)-Ions, durch Auffüllen der 4s- und 4p-Niveaus, die stabile Edelgaskonfiguration des Kryptons zu erhalten, schlägt sich darin nieder, daß man in der überwiegenden Mehrzahl seiner Verbindungen eine tetraedrische Koordination des Cu(I) vorfindet. So kristallisieren beispielsweise die Cu(I)-halogenide Chlorid, Bromid und Jodid - Kupfer(I)-fluorid ist bei Raumtemperatur nicht bekannt [20,21] - im Zinkblende-Gitter. Auch die Radienverhältnisse der beteiligten Ionen sind für diese Anordnung von Bedeutung: Um das größere Silber(I) ist genügend Raum für sechs Halogenidionen vorhanden. Ag(I)X- Verbindungen (X= Halogen) kristallisieren infolgedessen in kubischen NaCl-Gittern mit oktaedrischer Koordination.
Der Einfluß des Solvens auf die relative Stabilität von Cu(I) und Cu(II) zeigt sich sehr deutlich an den Beispielen Acetonitril und Wasser: Cu(I) wird durch Acetonitril so wirksam solvatisiert, daß sich seine Verbindungen sehr gut darin lösen (z.B. CuJ: 35g/kg CH_3CN), und gegenüber Cu(II) stabilisiert werden. In Wasser kehren sich diese Verhältnisse um [22].
Zweifach koordiniertes Cu(I) findet man in Halogenkomplexen mit gesättigten Liganden, z.B. Aminen. Sie sind starke σ-Donoren und schwache π-Akzeptoren. Ihre Komplexe sind bei Raumtemperatur instabil und zerfallen unter Abspaltung des Amins (z.B. Triethylamin) [23,24]. Starke π-Akzeptoren, z.B. Heterozyklen, führen zu vierfacher Koordination. In den unendlichen $-(CuX_2)^-$- oder $-(Cu_2X_3)^-$-Ketten wird Cu(I) ebenfalls tetraedrisch umgeben. Zu solchen Anionenketten gehören meist große organische Kationmoleküle [25,26].

Die Bildung stabiler tetraedrischer Komplexe mit ungesättigten Liganden wird damit begründet, daß Wechselwirkungen zwischen den $3d_\pi$- Metallorbitalen und

den π-Ligandenorbitalen zu einem Energiegewinn durch Stabilisierung der $3d_{\pi}$- Orbitale führen.[27,28].

Anhand einiger Beispiele soll nun das Koordinationsverhalten des Cu(I) in Halogeno-Basen-Komplexen genauer erläutert werden, da solche Substanzen zentraler Bestandteil der vorliegenden Arbeit sind.

Bekannt sind zahlreiche Komplexe mit der allgemeinen Formel $(CuX)_nL_m$ (X=J, Br, Cl; L=organischer Ligand). Der Polymerisationsgrad des CuX-Gerüstes, in dem Cu(I) maximal die Koordinationszahl vier annimmt, wird bestimmt von der Natur und Größe des Liganden. Ausgehend von der CuX-Zinkblende-Struktur im einfachen Kupferhalogenid, erhält man nach Ersetzen von Cu-X- durch Cu-L-Bindungen die folgenden Gerüststrukturen:

a) Die unendliche CuX-Doppelkette, wie sie in den Verbindungen $[CuX(CH_3CN)]$ (X=Br, Cl) [29], $[CuCl(NCH_3)]$ [30] und in $[Cu(py)J]_\infty$ [vorliegende Arbeit], gefunden wird.

b) Die tetramere Doppelkette, die aus der unendlichen durch Einführen besonders raumerfüllender Liganden, wie z.B. Triphenylphosphin, hervorgeht. Solche Liganden brechen die polymere Doppelkette nach zwei Translationsperioden in Kettenrichtung aus Raumgründen ab. Dabei entstehen die tetrameren Einheiten $(CuX)_4L_4$ [16,31,32] bzw. $(CuX)_4L_2$ bei zweizähnigen Phosphinliganden [33]. In diesen "step"-artigen Einheiten treten für Cu(I) die Koordinationszahlen drei und vier, für X die Koordinationszahlen zwei und drei auf.

c) Die tetramere Clustereinheit $(CuX)_4L_4$. Diese "cuban"-artige Struktur [11,16-18,34,35] ein "Würfel", dessen Ecken abwechselnd von Kupfer- und Halogenatomen besetzt sind, steht in einem durch sterische und elektronische Faktoren und durch die Art der Kristallpackung leicht störbaren Gleichgewicht mit der tetrameren, "step"-artigen Gerüststruktur [19].

d) Zweikernige Einheiten der Stöchiometrie $(CuX)_2L_3$ [36,37] oder Monomere, z.B. das $[CuCl(PPh_3)_3]$ [38]. Diese Komplexe besitzen ungesättigte Liganden, die eine hinreichend stark stabilisierende Wirkung, wahrscheinlich durch Cu-$3d_\pi$- Rückbindung, ausüben, um die tetramere Doppelkette zu sprengen.

e) Unendliche Einfachketten -(CuX)- mit trigonal planarer Umgebung des Kupfers sind dann stabil, wenn, wie im Fall des Catena-μ-chloro-(cyclooktatetraen)Kupfer(I) [39], das Zykloolefin als zweizähniger Ligand benachbarte Kupferatome koordiniert und damit eine gewinkelte Kettenanordnung erzwingt.

III. RÖNTGENSTRUKTURANALYSE EINER NEUEN MODIFIKATION EINES KUPFER(I)-JODID-PYRIDINOKOMPLEXES

Im Verlauf der experimentellen Arbeiten wurde bei der Darstellung des lumineszenzthermochromen Kupfer(I)-jodid-pyridino-Komplexes, dem wahrscheinlich die zitierte tetramere Clusterstruktur $[Cu(py)J]_4$ zukommt [11], unter veränderten Reaktionsbedingungen eine neue Verbindung derselben stöchiometrischen Zusammensetzung gefunden.
Ihre spektroskopische Untersuchung zeigte lediglich eine kurzwellige blaue Emissionsbande; die Eigenschaft der Lumineszenzthermochromie war verlorengegangen. Unter dem Mikroskop unterschieden sich die Kristalle der beiden Modifikationen äußerlich durch eine nadelartige bzw. eine mehr isodiametrische Gestalt. Sie erschienen daher als geeignete Objekte, die Diskussion der Lumineszenzthermochromie auch an Strukturproblemen zu orientieren. Im Hinblick darauf war die Notwendigkeit zur Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse gegeben.

1. Darstellung der Einkristalle zweier $[Cu(py)J]$-Modifikationen

1.1 Darstellung der monoklinen Modifikation I, $[Cu(py)J]_\infty$

Eine bei ca. 60°C gesättigte Lösung von Kupfer(I)-jodid in Acetonitril wurde mit der stöchiometrischen Menge einer ebenfalls erwärmten, ca. $3 \cdot 10^{-2}$molaren ethanolischen Pyridinlösung versetzt, und das Reaktionsgemisch in einer geschlossenen Petrischale auf dem Wasserbad thermostatisiert. Öfter auszuwechselndes Filterpapier im Deckel der Schale saugte das allmählich verdampfende Lösungsmittel auf. Nach zwei Tagen waren die gewünschten farblosen, nadelförmigen Kristalle entstanden. Überschüssiges Lösungsmittel wurde vorsichtig abgesaugt und das

Produkt im Stickstoffstrom getrocknet.

1.2 Darstellung der orthorhombischen Modifikation II, $[Cu(py)J]_4$

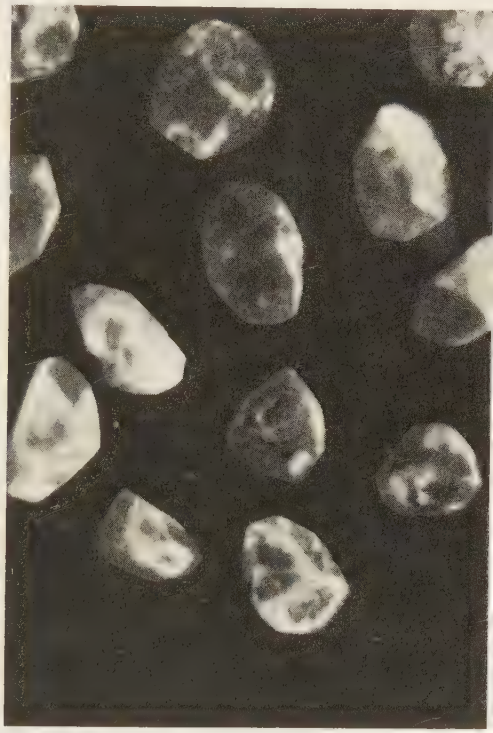
Im Gegensatz zur Darstellung der Modifikation I wurden hier sämtliche verwendeten Geräte, Reagenzien und Lösungsmittel - dieselben wie für I - vor und während der Reaktion mit einer Eis/Kochsalz-Kältemischung gekühlt. Das Produkt kristallisierte im Vakuumexsikkator durch isotherme Destillation mit Essigsäureethylester. Dieser Ester wurde gewählt, da er ein extrem schlechtes Lösungsmittel für $[Cu(py)J]_4$ ist, sich mit Acetonitril/Ethanol in jedem Verhältnis gut mischen läßt und auch bei der Reaktionstemperatur von ca. $-10^{\circ}C$ einen genügend hohen Dampfdruck besitzt. Wiederholtes Evakuieren und mechanisches Auslesen überschüssiger Kristallisationskeime führte nach ca. einer Woche zu wasserklaren Einkristallen.
Alle verwendeten Chemikalien waren von Fa. Merck/ Darmstadt, p.a. Das Pyridin wurde zusätzlich unter Argonatmosphäre am Rückfluß gekocht und zweimal destilliert.
Ein Zusatzversuch: Animpfen des Reaktionsgemisches mit Keimen der Modifikation I zeigt, daß beide Kristallformen nebeneinander weiterwachsen. Die Kristallisationsenergien müssen somit in derselben Größenordnung liegen, und nur die Keimbildung ist temperaturabhängig.
Mikroskopische Aufnahmen beider Einkristallmodifikationen finden sich in Abb. 1.

2. Zersetzung der $[Cu(py)J]$ - Kristalle durch Temperaturerhöhung

Wie bei der Darstellung der Kristalle beschrieben ist, entstehen die Kristallisationskeime der beiden Modifikationen I und II zwar in Abhängigkeit

Abb. 1 Aufnahmen von Einkristallen beider Modifikationen von [Cu(py)J]
a) Modifikation I, $[Cu(py)J]_\infty$, Vergrößerung 50x
b) Modifikation II, $[Cu(py)J]_4$, Vergrößerung 25x

a) b)



von der Temperatur, jedoch ist das weitere Kristallwachstum für beide bei Raumtemperatur möglich. Sie unterscheiden sich bzgl. der Verknüpfung der Atome untereinander, nicht jedoch bzgl. ihrer Stöchiometrie. Daher sollte mit Hilfe sog. "Heiz-GUINIER-Aufnahmen" festgestellt werden, ob sich im Festkörper in Abhängigkeit von der Temperatur ein Phasenübergang zwischen

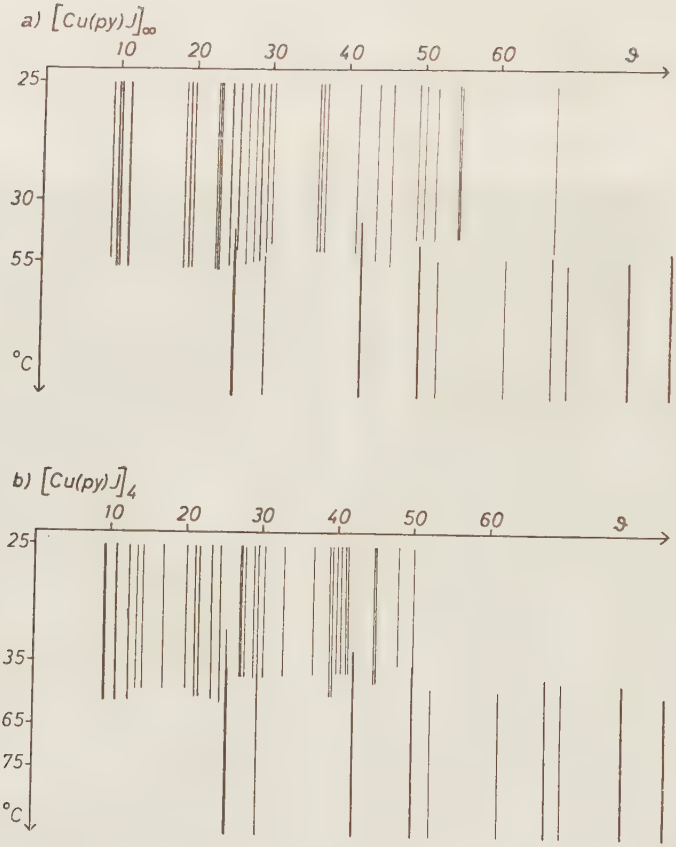


Abb. 2 Hochtemperatur-GUINIER-LENNE-Pulverdiagramme (schematisch) von $[Cu(py)J]_\infty$ (I) und $[Cu(py)J]_4$ (II)

ihnen einstellt. Die Substanzen wurden mit einer sehr langsamen Aufheizrate von ca. 0,033° pro Minute im Temperaturbereich zwischen 20 und 100°C untersucht. Eine Phasenumwandlung trat nicht ein. Die Kristalle zersetzten sich bei ca. 60°C unter Abspaltung des Pyridins. Zurück blieb in beiden Fällen

kubisches Cu(I)J, das anhand seiner intensiven Reflexe identifiziert wurde ($a = 6.0427 \cdot 10^2$ pm) [40].
Abb. 2 gibt die Pulverdiagramme wieder. Diese Aufnahmen zeigen den Unterschied zwischen dem monoklinen und dem orthorhombischen Kristallsystem. Eine Indizierung der Reflexe erübrigt sich, da von Substanz I in dieser Arbeit eine vollständige Röntgenstrukturanalyse gemacht wurde, und Struktur II bereits aufgeklärt ist [11].
Zur Aufnahme der Pulverdiagramme diente eine GUINIER-LENNE-Kamera der Fa. ENRAF-NONIUS (Cu-K_α - Strahlung,*) Quarzmonochromator).

3. Gitterkonstanten und Raumgruppe von $[Cu(py)J]_\infty$

Die gezüchteten Einkristalle blieben an der Luft stabil. Erst nach einigen Monaten nahmen sie allmählich eine bräunliche Farbe an. Daher konnten geeignete Exemplare für die Röntgenuntersuchungen ohne Schutzgasatmosphäre unter dem Mikroskop ausgesucht und in MARK-Röhrchen von 0,1mm Durchmesser abgefüllt werden. Etwas Silikonfett fixierte sie an der Wandung des Röhrchens, um eine Dejustierung während der Röntgenaufnahmen auszuschließen.
WEISSENBERG-Schichtlinien-Diagramme um die Achse [010] als Drehachse mit Cu-K_α-Strahlung*) lieferten die zur Bestimmung der Raumgruppe und der ungefähren Gitterkonstanten notwendigen Daten. Sie wurden später, im Zusammenhang mit den Intensitätsmessungen, im Einkristalldiffraktometer anhand von 25 genau vermessenen Reflexen verfeinert.
Die im reziproken Gitter (Abb. 3) beobachtete Symmetrie und die für hkl gefundenen systematischen Auslöschungen: 0k0 ist nur für k=2n und h0l ist nur für l=2n (n=1,2,3,..) vorhanden - legten eindeutig

---

*) $\lambda_{Cu\text{-}K_\alpha} = 154{,}18$ pm

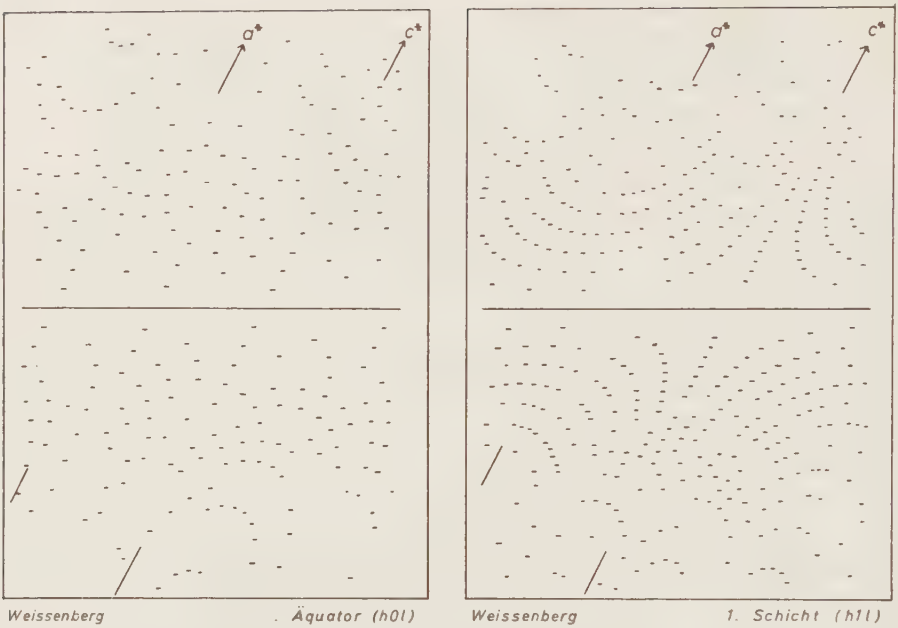
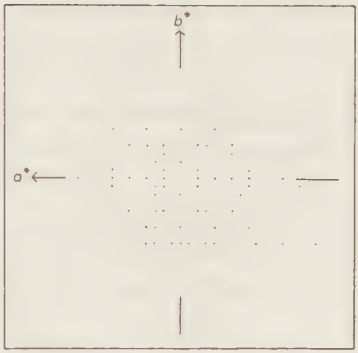


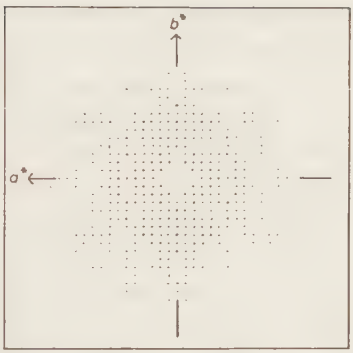
Abb. 3 WEISSENBERG-Diagramme eines $[Cu(py)J]_\infty$- Einkristalls
a* und c* sind die Achsen des reziproken Gitters

die monokline Symmetrie $\frac{2}{m}$ und die zentrosymmetrische Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) fest [41].
Die Ergebnisse lauten: a = 918,2(2) pm
b = 420,4(2) pm
c = 1904,9(5) pm
β = 111,56(2)° .
Die Standardabweichungen der Zahlenwerte sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte Ziffer. Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten $[Cu(py)J]$, hat ein Volumen von $V = 684,14 \cdot 10^6$ pm^3 und eine Röntgendichte von 2,617 g/cm^3.

4. Identifizierung von $[Cu(py)J]_4$, Modifikation II

Die Einkristalle dieser Modifikation waren ebenfalls hinreichend stabil, um ohne Schutzgasatmosphäre untersucht zu werden. Da sie, im Gegensatz zu den Na-





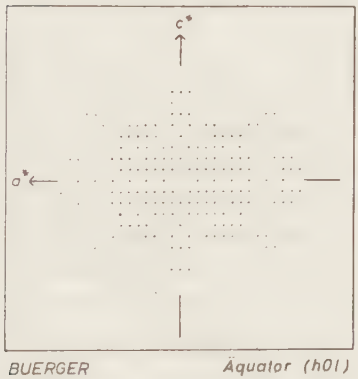


Abb. 4

BUERGER-Präzessionsdiagramme eines $[Cu(py)J]_4$-Einkristalls. a^*, b^*, c^* sind die Achsen des reziproken Gitters.

deln der Substanz I, makroskopisch keine Vorzugsachse erkennen ließen, war eine BUERGER*)-Röntgen-Kamera zu ihrer Vermessung am besten geeignet. Präzessionsdiagramme um die Zone [hk0] und ihre erste höhere Schicht (Abb.4) sowie um die Zone [h0l] legten die orthorhombische Raumgruppe $P\,2_12_12_1$ (Nr. 19) fest. Die ungefähren Gitterkonstanten wurden daraus zu a = 1605 pm, b = 1550 pm und c = 1175 pm berechnet. Die Ergebnisse stimmen mit den von RASTON und WHITE gefundenen sehr gut überein (a = 1603,2(6)pm, b =

*) Mo-K_α-Strahlung, λ = 71,07 pm

1551,0(2)pm, c = 1175,6(3)pm).
Da diese Modifikation II außerdem das Phänomen der LTC*) zeigte, die von RADJAIPOUR und OELKRUG [10] für eine Substanz der o.a. Zusammensetzung beschrieben wurde, müssen die drei Verbindungen als identisch gelten.
Erschwert wurden die Röntgenuntersuchungen an dieser Modifikation dadurch, daß ein Großteil der Kristalle verzwillingt und daher ungeeignet war. Die Messungen am Einkristall mußten in relativ kurzer Zeit abgeschlossen sein, denn nach ca. 30-40 Stunden im Röntgenstrahl zersetzte sich der Kristall zu einer amorphen Masse.

5. Messung der Reflexintensitäten an Modifikation I

Ein Einkristall mit den ungefähren Abmessungen 0,05x 0,05x0,3 mm wurde bei 295 K im automatischen Vierkreisdiffraktometer*) im Beugungsbereich von θ = 3-27° vermessen. 1645 Intensitäten wurden gefunden und in Bezug auf den Untergrund, den LORENTZ- und Polarisationsfaktor und die Vorpolarisation des Graphitmonochromators korrigiert. Nach Mittelung der symmetrieverknüpften Reflexe und Eliminierung von 68 Reflexen, die sich in ihrer Intensität zu wenig vom Untergrund abhoben, verblieben 1205 symmetrieunabhängige Reflexintensitäten für die Erstellung des Strukturmodells. Auf eine Absorptionskorrektur konnte wegen der geringen Kristallgröße und dem günstigen linearen Absorptionskoeffizienten für Mo-K_α-Strahlung von μ = 72,8 cm^{-1} verzichtet werden.

---

*) LTC = Lumineszenzthermochromie

*) Vierkreisdiffraktometer CAD-4 der Fa. ENRAF-NONIUS (Mo-K_α-Strahlung, Graphitmonochromator)

6. Erstellung und Verfeinerung des Strukturmodells von $[Cu(py)J]_\infty$

Mit den Daten aus dem Einkristalldiffraktometer wurde eine dreidimensionale PATTERSON - Synthese gerechnet, die die Ortskoordinaten der schweren Jod- und Kupferatome lieferte. Schon zwei Verfeinerungsrechnungen, nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate zu je vier Zyklen mit nur den Jod- und Kupferatomen führten auf einen R-Wert von 13,99%, wobei R der Gütefaktor des erstellten Strukturmodells ist und als

$$R = \frac{\Sigma||F_o| - |F_c||}{\Sigma|F_o|} \cdot 100\%$$

definiert ist.

Die Lageparameter der Stickstoff- und Kohlenstoffatome wurden einer anschließend berechneten Differenz-FOURIER-Synthese entnommen und zur Beschleunigung der weiteren Rechnungen zunächst als starres Sechseck behandelt. Im Laufe der weiteren Verfeinerungsrechnungen wurden für alle Atome anisotrope Temperaturfaktoren eingeführt. Im Anschluß daran wurden die Ringatome wieder freigegeben. In diesem Stadium der Verfeinerung wurden die Lageparameter der benzolischen Wasserstoffatome berechnet. Ihre isotropen Temperaturfaktoren wurden mit $u=0.05 \cdot 10^4 pm^2$ festgehalten.

Der endgültig erreichte R-Wert beträgt bei Berücksichtigung der Wasserstoffatome 4,17 %

Die Ortskoordinaten aller Atome, sowie die anisotropen Temperaturparameter einschließlich ihrer Standardabweichungen sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Eine Gegenüberstellung aller beobachteten und berechneten Strukturfaktoren - die F_o-F_c-Werte - befindet sich im experimentellen Teil dieser Arbeit.

Tab. 1 Ortskoordinaten und anisotrope Temperaturfaktoren der Atome einer asymmetrischen Einheit von $[Cu(py)J]_\infty$, (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	X/A	Y/B	Z/C	$U_{11}\cdot10^2$ [pm^2]	$U_{22}\cdot10^2$ [pm^2]	$U_{33}\cdot10^2$ [pm^2]	$U_{12}\cdot10^2$ [pm^2]	$U_{13}\cdot10^2$ [pm^2]	$U_{23}\cdot10^2$ [pm^2]
J	0.3303(0)	0.0636(1)	0.1501(0)	4.83(3)	3.28(0)	4.93(3)	-0.31(2)	1.89(2)	-0.12(2)
Cu	0.4823(1)	0.0568(3)	0.2977(1)	5.2(1)	5.1(1)	5.8(1)	0.6(1)	2.9(0)	0.5(1)
N	0.320(1)	0.063(2)	0.348(0)	5.1(3)	4.3(3)	4.8(3)	-0.0(3)	2.6(3)	-0.3(3)
C_1	0.344(1)	-0.078(2)	0.413(0)	6.8(5)	6.9(6)	5.5(5)	0.3(5)	3.3(4)	0.6(5)
C_2	0.235(1)	-0.072(3)	0.448(1)	9.6(7)	8.9(7)	6.4(5)	-0.5(7)	4.7(5)	0.6(6)
C_3	0.099(1)	0.087(3)	0.414(1)	7.2(6)	8.8(8)	8.4(6)	-0.5(6)	5.0(5)	-1.1(6)
C_4	0.073(1)	0.230(3)	0.347(1)	6.4(6)	11.1(9)	8.5(7)	2.0(6)	3.9(5)	-0.6(6)
C_5	0.186(1)	0.217(2)	0.315(1)	5.9(5)	7.0(6)	6.6(5)	1.7(5)	3.2(4)	-0.1(5)
H_1	0.453(1)	-0.203(2)	0.440(0)						
H_2	0.259(1)	-0.191(3)	0.502(1)						
H_3	0.012(1)	0.097(3)	0.440(1)						
H_4	-0.035(1)	0.356(3)	0.319(1)						
H_5	0.165(1)	0.337(2)	0.262(1)						

Die anisotrope Temperaturkorrektur hat die Form

$$\exp[-2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2}+U_{22}k^2b^{*2}+U_{33}l^2c^{*2} +2U_{12}hka^*b^*+2U_{13}lhc^*a^*+2U_{23}klb^*c^*)].$$

Die Lageparameter der Atome in symmetrieverknüpften asymmetrischen Einheiten der Elementarzelle erhält man durch Anwendung folgender Symmetrieoperationen:

x	y	z
-x	-y	-z
-x	1/2+y	1/2-z
x	1/2-y	1/2+z

7. Diskussion der Struktur I, $[Cu(py)J]_\infty$, im Vergleich mit der Struktur II, $[Cu(py)J]_4$

Der gravierendste Unterschied zwischen I und II, und damit das wichtigste Ergebnis der Strukturbestimmung, ist die Tatsache, daß I aus polymeren, faltblattartig gewinkelten CuJ-Doppelketten besteht. Sie sind parallel zueinander angeordnet und verleihen dem Kristall sein nadelförmiges Aussehen. In Richtung der Nadelachse, b, wächst der Kristall am schnellsten, da dort die Elementarzelle ihren einfachsten Bau hat. Die asymmetrische Einheit ist [Cu(py)J].

Struktur II dagegen kristallisiert orthorhombisch in den bekannten, in sich abgeschlossenen, "kubanartigen" $[Cu(py)J]_4$ - Clustern [11]. Die Abb. 5 und 6 zeigen die Atomverknüpfung innerhalb der Kristalle. Stereoskopische Darstellungen je einer Elementarzelle von I und II sind in Abb. 7 und 8 zu sehen.

Denkt man sich jedes Kupferatom inmitten eines Tetraeders aus einem Stickstoff- und drei Jodatomen liegend, so sind diese Tetraeder in I über je zwei, in II über je drei gemeinsame Kanten mit ihren Nachbarn verknüpft. Jedes Jodatom ist seinerseits in beiden Modifikationen mit drei Kupfer-

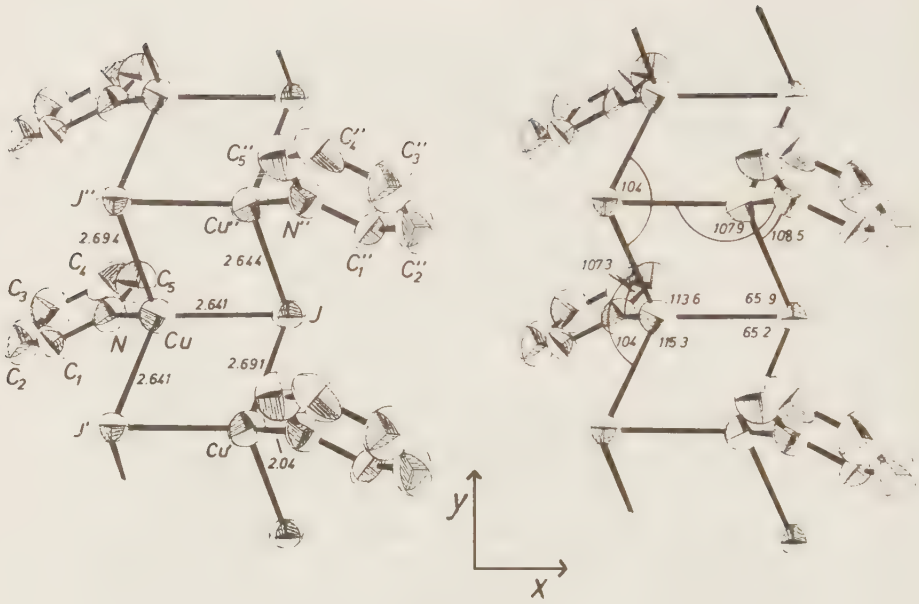
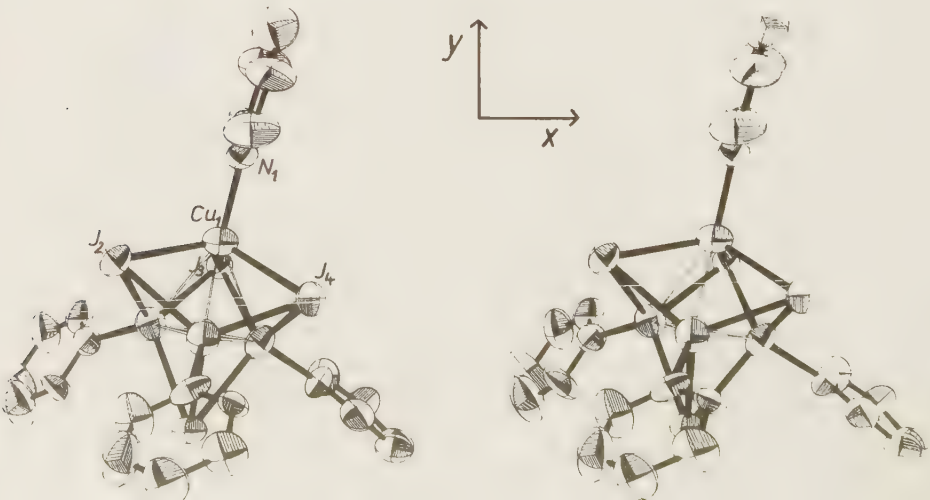


Abb. 5a + b Stereoskopische Darstellung der Atomverknüpfung von I und II. Die Ellipsoide der thermischen Vibration repräsentieren denjenigen Raum, in dem sich die Atomschwerpunkte mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% aufhalten. Abstände und Winkel sind miteingezeichnet.



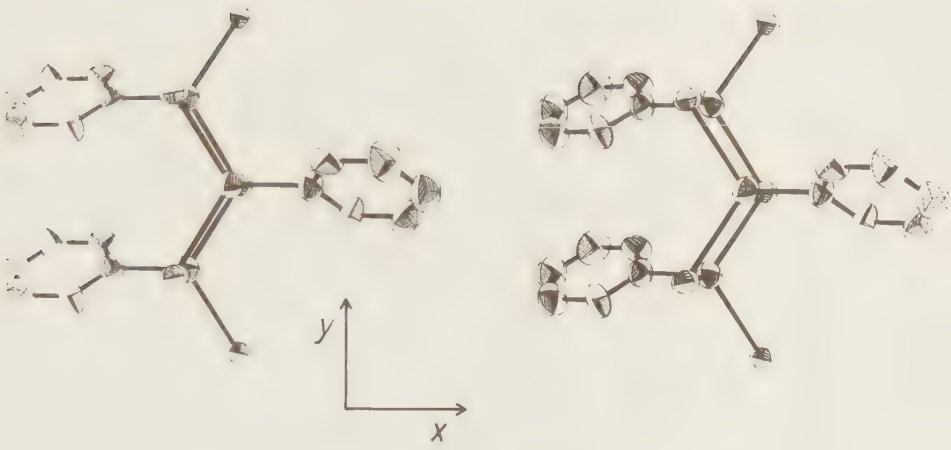


Abb. 6 Stereoskopische Darstellung einer Doppelkette der Modifikation I, gegenüber Abb.5a um 90° um die y-Achse gedreht.

atomen verbunden und gehört somit zu drei Tetraedern. In II sind vier Tetraederbausteine so verknüpft, daß in ihrer Mitte eine tetraedrische "Lücke" entsteht, in die Teile der Kupfer-3d-Orbitale hineinragen und in gegenseitige Wechselwirkung treten können. In I wird eine solche "Lücke" nur angedeutet. Abb. 9 zeigt die Tetraederverknüpfung, Abb.10 die schematisierten Strukturprinzipien von I und II. Bindungslängen und -winkel und Atomabstände sind in Tab. 2 zusammengestellt.

7.1 Der Cu-J - Bindungsabstand und Umgebung des Jods

Das Jodatom steht an der Spitze einer trigonalen Pyramide, deren Grundfläche von drei Kupferatomen aufgespannt wird. Der Abstand des Jodatoms von dieser Fläche beträgt in I $1{,}639 \cdot 10^2$pm, in II $1{,}923 \cdot 10^2$pm.

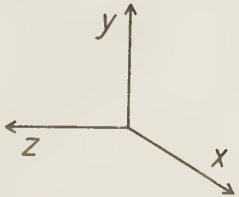


Abb. 7 Stereoskopische Darstellung einer Elementarzelle von $[Cu(py)J]_\infty$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atomschwerpunkte innerhalb der Ellipsoide der thermischen Vibration beträgt 50%.

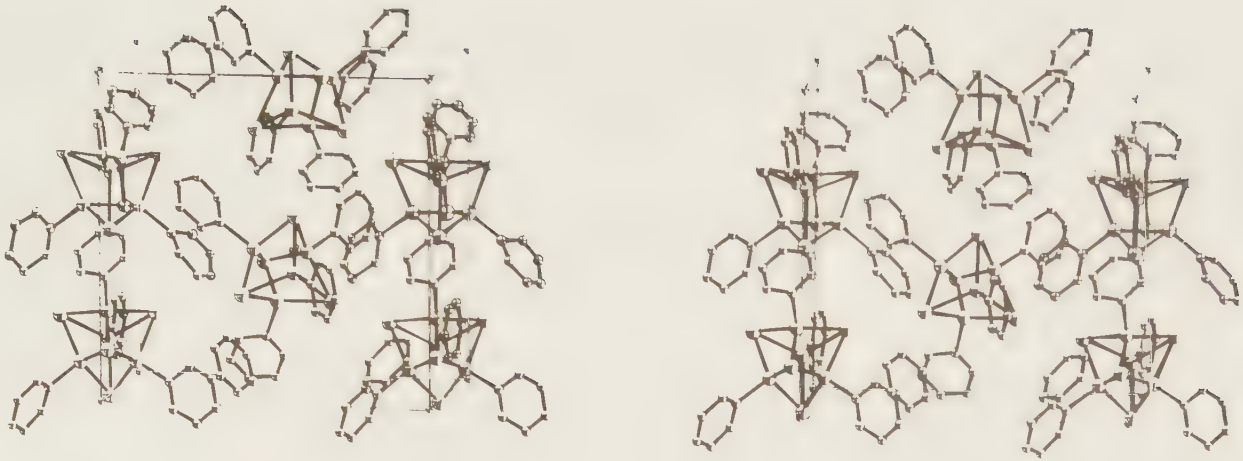


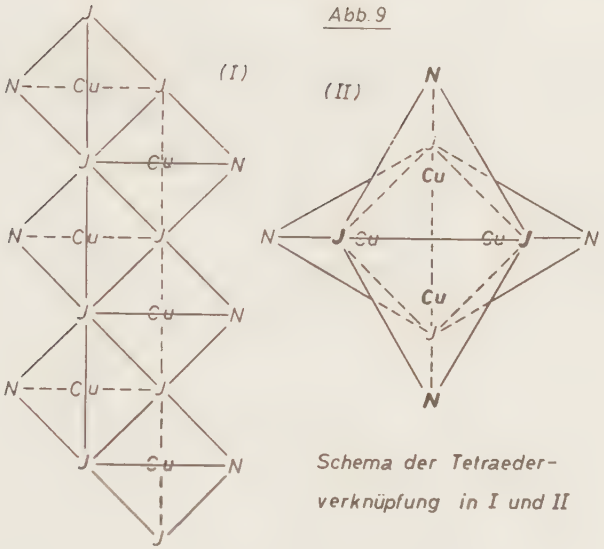
Abb. 8 Stereoskopische Darstellung einer Elementarzelle von $[Cu(py)J]_4$.

Tab. 2 Atomabstände [10^{-2}pm] und Winkel [°] im $[Cu(py)J]_\infty$

Die Werte sind größtenteils direkt aus der letzten Verfeinerungsrechnung entnommen. Umfangreicheren Berechnungen mit dem Programm TAALAB (vgl. Kap. VIII) liegen die in Tab. 1 aufgelisteten Atomkoordinaten einschl. ihrer Temperaturparameter und die in Kap. III.3 angegebenen Gitterkonstanten zugrunde.

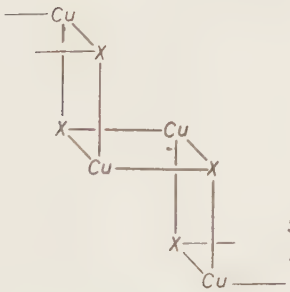
Abstände im Cu-J-N-Gerüst		Abstände im Pyridin-Ring	
Cu-J	2.641(1)	$N-C_1$	1.32(1)
Cu-J'	2.641(1)	C_1-C_2	1.39(1)
Cu-J''	2.694(5)	C_2-C_3	1.36(1)
Cu-N	2.04(1)	C_3-C_4	1.35(1)
J-Cu''	2.644(5)	C_4-C_5	1.38(1)
J-Cu'	2.691(5)	C_5-N	1.33(1)
		C-H	1.08(6)
Winkel im Cu-J-N-Gerüst		**Winkel im Pyridin-Ring**	
J-Cu-J'	115.28(4)	$Cu-N-C_1$	122.5(5)
J-Cu-J''	113.62(4)	$N-C_1-C_2$	123.2(8)
J'-Cu-J''	103.98(2)	$C_1-C_2-C_3$	118.6(8)
N-Cu-J	107.7 (2)	$C_2-C_3-C_4$	118.7(8)
N-Cu-J'	108.50(2)	$C_3-C_4-C_5$	119.8(9)
N-Cu-J''	107.25(2)	C_4-C_5-N	122.6(9)
Cu-J-Cu'	65.20(3)	C_5-N-C_1	117.2(7)
Cu-J-Cu''	65.89(3)	C_5-N-Cu	120.3(5)
Cu'-J-Cu''	103.99(3)	$N-C_1-H_1$	118.5(4)
		$H_1-C_1-C_2$	118.3(6)
		$C_1-C_2-H_2$	121(1)
Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle der Zahlenwerte.		$H_2-C_2-C_3$	118.1(7)
		$C_2-C_3-H_3$	120.6(5)
		$H_3-C_3-C_4$	120.7(6)
		$C_3-C_4-H_4$	120.0(6)
		$H_4-C_4-C_5$	120.2(6)
		$C_4-C_5-H_5$	118.7(6)
		H_5-C_5-N	118.7(4)

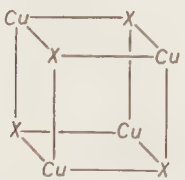
Abb. 9



Schema der Tetraeder-verknüpfung in I und II

Abb. 10





Schematische Darstellung von "Leiter-" und "Würfel"-Struktur [42]

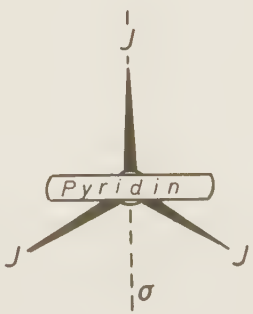
Die Erklärung des Unterschieds ist trivial: In II stellt die Grundfläche ein gleichseitiges Dreieck dar, in I ist eine Seite verlängert. So kann das Jod näherrücken, ohne seinen Abstand zu den Kupferatomen verändern zu müssen. Die mittleren Cu-J-Abstände beider Modifikationen unterscheiden sich nur in der Größenordnung von 1pm (vgl. Tab. 3), d.h., sie sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Die

Symmetrie der JCu_3 - Einheit ist C_s bzw. C_{3V}. Das Jod trägt die stärkste negative Formalladung des Moleküls und kann zum π-System des Pyridins benachbarter Ketten Wasserstoffbrücken ausbilden.

7.2 Der Cu-N - Bindungsabstand

Das freie sp^2- Elektronenpaar am Stickstoff des Pyridins bildet die σ-Donor-Bindung zum Kupfer aus. Der Cu-N- Bindungsabstand ist in beiden Modifikationen identisch und mit $2{,}04 \cdot 10^2$pm etwas kürzer als die Summe der kovalenten Radien (Cu^o = $1{,}35 \cdot 10^2$pm; N^o = $0.70 \cdot 10^2$pm) [44]. Die geringfügige Bindungsverkürzung dürfte auf das Wechselspiel zweier Effekte zurückzuführen sein: Einerseits auf die Abstoßung eines vollbesetzten Cu-3d-Orbitals, das in Richtung der Kernverbindungsachse orientiert ist, und den beiden σ-bindenden sp^2-Elektronen des Stickstoffs. Andererseits können weitere symmetriegeeignete 3d-Orbitale zum aromatischen Elektronensystem in π-π-Wechselwirkung treten. Diese Rückbindung wirkt wiederum bindungsverkürzend.

7.3 Die Pyridinringe



Projiziert man die $J_3Cu(py)$-Einheit entlang der Cu-N-C_3-Achse (senkrecht zur Papierebene), so erkennt man, daß die Ringebene mit keiner der Cu-J-Bindungen zusammenfällt, und nur C_s-Symmetrie vorliegt. Es ist interessant, daß dies auch in Modifikation II die einzige völlig äquivalente "Einstellmöglichkeit" für alle vier Ringe der asymmetrischen Einheit ist. Die Ringebenen jederseits der "Treppe" von I sind parallel zueinander ange-

ordnet; ihre Schwerpunkte liegen auf einer Parallelen zur Nadelachse. Ihr Abstand entspricht der Gitterkonstanten b und wird u.a. durch die van-der-Waals-Abstoßung der aromatischen π-Elektronensysteme bestimmt, die Mitursache der Aufweitung des Winkels Cu'-J-Cu'' auf ≈104° ist (gegenüber 65-66° der beiden anderen Cu-J-Cu-Winkel). Atomabstände und -winkel (Tabelle 2) weichen nicht signifikant von den Werten im freien Pyridin ab.

7.4 Der Kupfer-Kupfer - Abstand

Durch die Kettenstruktur von I bedingt, fallen die Cu...Cu-Abstände unter zwei gänzlich verschiedene Kategorien: Benachbarte Kupferatome sind einmal durch Translation um eine Gittereinheit in b-Richtung ineinander überführbar, zum anderen durch Anwenden der Symmetrieoperation drei, die die nächstgelegenen Atome, Cu und Cu'', innerhalb eines Doppelstrangs verknüpft. Ihr Abstand ist mit $2.88 \cdot 10^2$pm um $0.19 \cdot 10^2$pm länger als der mittlere Cu...Cu-Abstand in II. Vgl. dazu Tab. 3. Als Hauptursache für diese Abstandsverlängerung kann der im Gegensatz zu II geringere mittlere J...J-Abstand gelten, der zusammen mit dem vorgegebenen Cu-J-Abstand die Höhe des Parallelogramms Cu-J-Cu''-J'' bestimmt, und damit eine weitere Annäherung der Cu-Atome zueinander verhindert. Weiter haben auch mögliche Cu...Cu-Bindungs- und π-π-Abstoßungskräfte der Pyridinringe, sowie sterische und elektronische Erfordernisse der gebildeten Atom- und Wasserstoffbrücken-Bindungen einen Einfluß.
Vergleicht man die thermischen Schwingungsparameter U von I (Tab.I) mit denen von II [11], so findet man allgemein größere Werte für die Clusterverbindung. Das bedeutet, daß die Atome in I zu einem starreren System zusammengefügt sind und nicht ohne

weiteres die energetisch günstigste Lage zueinander einnehmen können. Ihr Abstand ist deshalb kein unmittelbares Kriterium für oder gegen das Vorliegen einer Cu...Cu-Bindung. Die Cu...Cu-Abstände von II weisen innerhalb eines Clusters geringfügige Unterschiede auf und sind deshalb nicht symmetrieverknüpft. Ihr Mittelwert von $2.69 \cdot 10^2$pm legt die Annahme einer Cu...Cu-Bindung nahe. Zur Diskussion um diese Bindung sollen eine Reihe verschiedener Autoren zu Wort kommen (vgl. Kap. IV).

Tab. 3 Gegenüberstellung von I und II - die wichtigsten geometrischen Daten [10^{-2}pm; °]

	I		II	
	Extremwerte	Mittelw.	Extremwerte	Mittelw.
Cu-J	2.641(3)-2.694(5)	2.66	2.629(4)-2.794(4)	2.70
Cu-N	2.041(1)	2.04	2.02(2) -2.06(2)	2.04
Cu..Cu	2.88, 4.204(2)	3.32	2.619(5)-2.722(5)	2.69
J...J	4.46, 4.204(2)	4.38	4.442(3)-4.594(3)	4.51
J-Cu-J	103.98-115.28	110.96	110.9(1)-120.2(1)	113.09
∢ um Cu	103.98-115.28	109.41	95.2(6)-120.2(1)	109.27
Cu-J-Cu	65.20-103.99	78.26	57.7(1)-61.1(1)	59.68
N-Cu-J	107.25-108.5	107.86	95.2(6)-111.4(6)	105.45

7.5 Wasserstoffbrückenbindungen -C-H...J≡ und -C-H...$\pi_{arom.}$ in den beiden Kristallmodifikationen

Jod und das mesomere π-System zeichnen sich als "Akzeptoren" durch leicht polarisierbare Elektronenorbitale aus. Die Effektivität der -C-H - Gruppe als "Donor" in der Brückenbindung ist aufgrund der geringen Elektronegativitätsdifferenzen von Kohlenstoff und Wasserstoff nicht sehr groß.

Wasserstoffbrücken erreichen ihre größte Stabilität, wenn die Brückenatome -C-H...J bzw. -C-H...π auf einer Geraden liegen [44]. Die energieärmste Brückenachse verliefe demnach in der C_s-Ebene der JCu_3-Einheit von I, an der Stelle mit geringster σ-Bindungselektronendichte. In II wäre sie kongruent mit der C_3-Achse der JCu_3-Pyramide. Solche idealen Verhältnisse sind in den vorliegenden Kristallen nicht gegeben, weshalb einer Diskussion von Wasserstoffbrücken nicht zu viel Gewicht beigemessen werden darf.
In Tab. 4 finden sich ausgewählte, kurze H-Brückenabstände. Bei der Berechnung der -C-H...π-Abstände wurde für die Lage des π-Systems der Ringschwerpunkt angenommen. Der effektive Brückenabstand ist also kürzer. Ein Vergleich der Röntgendichten von I und II - 2.62 g/cm^3 und 2.45 g/cm^3 - bestätigt den aus den Abb. 7 und 8 gewonnenen Eindruck: Die Packungsdichte ist in I höher und gleichmäßiger als in II.
Ein quantitativer Vergleich von Anzahl und Stabilität der pro Volumeneinheit vorhandenen H-Brücken würde eine exakte Kenntnis der maximalen Aufenthaltswahrscheinlichkeit der "Akzeptor"-Elektronen und eine darauf begründete Berechnung der Bindungswinkel erfordern. Dies liegt jedoch außerhalb des Rahmens dieser Arbeit.

Tab. 4 Ausgewählte Wasserstoff-Brückenabstände [10^{-2}pm]

Modifikation I			
a) -C-H...J-Brücken			
innerhalb einer Doppelkette		zwischen benachbarten Ketten	
$H_1(3)...J(1)$	3.233	$H_2(2)(y-b)..J(3)$	3.082
$H_5(1)...J(1)$	3.261	$H_2(2).....J(3)$	3.764
		$H_3(1)..J(3)(x-a)$	3.563
		$H_4(1)..J(3)(x-a)$	3.109

b) -C-H...π-Brücken

innerhalb einer Doppelkette		zur Nachbarkette in x-Richtung	
Py(1)..H_2(1)(y+b)	3.700	Py(1)..H_1(2)(y-b)	3.645
Py(1)..H_1(1)(y+b)	3.666	Py(2)(y-b)..H_1(1)	3.696
Py(1)(y+b)..H_5(1)	3.789	zur Nachbarkette in xz-Richtung betragen die Abstände über $4.6.10^2$pm.	
Py(1)(y+b)..H_4(1)	3.763		

Atombezeichnungen in I entsprechen denen aus Tab. 1, die Zahlen in Klammern der durchgeführten Symmetrieoperation. Die Bezeichnungen für II sind aus [11] übernommen und stimmen mit denen in Abb. 5b überein. Es sind nur Abstände <400 pm aufgeführt, bei denen die Ausbildung einer H-Brücke möglich ist. Die H-Atome tragen dieselben Indizes wie die C-Atome, an die sie gebunden sind. Translationen entlang der Achsen sind mit x±a und y±b angegeben.

Modifikation II

a) -C-H...J-Brücken innerhalb eines Clusters, d.h. einer asymm. Einheit

H_a(2)...J(1)	3.941
H_e(4)...J(1)	3.449
H_e(1)...J(2)	3.968
H_e(3)...J(2)	3.166
H_e(4)...J(2)	3.637
H_e(1)...J(3)	3.247
H_a(2)...J(3)	3.590
H_a(4)...J(3)	2.917
H_a(1)...J(4)	3.130
H_e(2)...J(4)	3.205
H_a(3)...J(4)	3.130

zwischen mehreren Clustern. Als Beleg für die Existenz von H-Brücken sollen hier nur die symmetrieunabhängigen Abstände aufgeführt werden. Eine Bezeichnung der Brückenatome wäre sehr unübersichtlich und ist in diesem Rahmen auch unnötig.

3.093 3.297 3.704

3.240 3.303 3.715

3.277 3.413 3.888

3.280 3.467 3.906

3.295 3.646

b) -C-H...π-Brücken:	
Innerhalb eines Clusters sind die Abstände der Pyridinringe für solche Brücken zu groß.	Zwischen benachbarten Clustern (symmetrieunabhängige Abstände): 3.426 3.559 3.855 3.517 3.590 3.554 3.625

IV. KUPFER-KUPFER - WECHSELWIRKUNGEN IN ANDEREN VERBINDUNGEN

1. Verbindungen der allgemeinen Formel [CuXL], die zu Modifikation I bzw. II isostrukturell sind

Nach der Darlegung der geometrischen Daten der beiden isomeren [Cu(py)J] - Verbindungen wird hier ein Überblick über weitere isostrukturelle Kupfer(I)-Verbindungen der allgemeinen Formel [CuXL] gegeben (X = Cl, Br, J; L = N-, P- oder As-Ligand). Sie sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Eine bindende Cu(I)...Cu(I)-Wechselwirkung kann durch Überlappung solcher Kupfer-Orbitale erhalten werden, die durch Mischen symmetriegeeigneter 3d-, 4s- und 4p-Orbitale entstanden sind. (vgl. IV,2). Diese Möglichkeit dürfte zumindest in den Jodverbindungen verwirklicht sein (vgl. hierzu die Diskussion der spektroskopischen Meßergebnisse).

a) In der Reihe der Halogene Cl→Br→J beobachtet man sinkende Cu...Cu-Abstände, da in dieser Richtung die positive Polarisierung des Kupfers durch den Bindungspartner und eine damit einhergehende gegenseitige Cu...Cu-Abstoßung geringer wird.

b) In einem stark positiv polarisierten Kupferatom überwiegt die Kernladung die Summe der effektiv vorhandenen Elektronenladungen und als Folge tritt eine Kontraktion der zum Kupfer gehörenden Orbitale ein. Diese Kontraktion ist umso schwächer, je geringer die effektive positive Ladung des Kupfers ist. Das heißt, daß zumindest im Falle der Jodverbindungen die Raumerfüllung der Kupfer-Elektronenorbitale zur Bildung gemeinsamer MO's noch ausreicht.

c) Mit dem Auseinanderweichen der Halogenatome sinken

Tab. 5 Kupfer-Kupfer-Abstände ausgewählter Verbindungen - Cu(I)-d^{10}-Systeme

Substanz	Cu..Cu-Abst.nach steig. Werten geordnet [10^{-2}pm]	Verknüpfungsart	Zitat
a) Jodide			
$[CuJ\cdot Morpholin]_4$	2.59-2.71 ($\bar{d}$=2.65)	"kuban"	45
$[CuJ\text{-}Piperidin]_4$	2.63 u. 2.67	"	46
$[CuJ\text{-}Pyridin]_4$	2.62-2.72 ($\bar{d}$=2.69)	"	11
$[CuJ\text{-}Pyridin]_\infty$	2.880 u. 4.204	"step"	hier
$[CuJ(AsEt_3)]_4$	2.783	"kuban"	34
$[CuJ(PPh_3)]_4$	2.835 u.4.295	"step"	32
$[CuJ(PEt_3)]_4$	2.927	"kuban"	34
$[CuJ(PMePh_2)]_4$	2.930	"	35
b) Bromide			
$[CuBr(PPh_3)]_4$ x2 $CHCl_3$	2.99 u. 3.45	"step"	31
$[CuBr(CH_3CN)]_\infty$	3.05	"	29
$[CuBr(PEt_3)]_4$	3.184	"kuban"	18
c) Chloride			
$[CuCl(PPh_3)]_4$	3.11 - 3.43	"kuban"	17
$[CuCl(PEt_3)]_4$	3.212	"	18

die Cu-X-Cu- und steigen die X-Cu-X- Bindungswinkel in der Clusterstruktur von ca. 97° beim Chlor auf ca. 109° beim Jod. Kupfer-Orbitalen steht somit ein größer werdender Sektor zur Überlappung zur Verfügung. Für die Leiterstruktur heißt das: Je spitzer der Winkel am Halogen, desto größer wird der Winkel am

Kupfer, und umso geringer wird die Höhe des Parallelogramms CuXCu''X'' (vgl. Abb. 5a). Die auf der kurzen Diagonale liegenden Cu-Atome können, unter Beibehaltung ihres vorgegebenen Cu-X-Abstandes zunehmend besser überlappen. Beispiel: In der Reihe der "step"-Verbindungen $[CuCl(CH_3CN)]_\infty$ [47], $[CuBr(CH_3CN)]_\infty$ und $[Cu(py)J]_\infty$ steigt der J-Cu-J'' (Abb. 5a) entsprechende Winkel von 101.2° über 107.1° auf 113.6° an.

d)Für die Clusterstruktur des $[CuX(PEt_3)]_4$ wurden mit steigender Halogengröße sinkende thermische Vibrationsparameter beobachtet [18], obwohl man mit dem zunehmend "weicheren" Bindungspartner gerade das Gegenteil erwarten sollte. Die Schwingungsamplituden des $[CuX]_4$-Gerüsts werden eingeschränkt - ein weiteres Indiz für den steigenden Einfluß einer Metall-Metall-Bindung.

2.Die Diskussion über Cu(I)-Cu(I)-Wechselwirkungen

Besteht in $Cu(I)_n$ - Clustern (n = 2-8) mit vollständig aufgefüllter 3d-Schale die Möglichkeit zur Ausbildung einer direkten Cu-Cu-Bindung?
In Strukturen mit Kupfer-Kupfer-Abständen von ca. 300 pm und mehr, kann dies von vorneherein ausgeschlossen werden. Dazu gehören z.B. das "kuban"-artige $[CuCl(PPh_3)]_4$ mit 311.8 pm bis 342.98 pm [17] und das "step"-artige Brom-Analogon mit 299.05 pm bis 344.81 pm [31].

Für kürzere Kupfer-Kupfer-Abstände herrscht über dieses Thema in der Literatur Unklarheit:
Im dimeren Di-u-jodo-bis-[(o-dimethylaminophenyl)-dimethylarsin-As,N]-di-kupfer(I) mit Cu..Cu = 272.7 pm wird eine Bindung abgelehnt: Zu hohe Promotionsenergie der 3d-Elektronen in 4s- oder 4p- Orbitale und

die Stereochemie des Liganden sprechen dagegen [48].

Für den würfelförmigen Cu_8-Cluster, das Grundgerüst in den Verbindungen $[Cu_8(i\text{-}MNT)_6]^{4-}$ (= 1,1-dicyano-2,2-äthylendithiolat) [49], $[Cu_8(DTS)_6]^{4-}$ (= Tetrakis-(tetraphenylphosphonium)hexakis(1,2-dithiosquarato)oktocuprat(I)) [50] und $[Cu_8(DED)_6]^{4-}$ (= 1,1-dicarboäthoxi-2,2-ethylendithiolat) [51] werden Cu..Cu-Bindungen angenommen, da die Cu..Cu-Abstände trotz drastischer Änderung der Ligandengeometrie annähernd konstant bleiben: $[Cu_8(i\text{-}MNT)_6]^{4-}$ mit 293.0(1) pm, $[Cu(LTS)_6]^{4-}$ mit 284.4(2) pm und $[Cu(DED)_6]^{4-}$ mit 279.0 pm. Die Atome könnten sich, ohne Veränderung der Molekülstruktur, weiter vom Würfelzentrum entfernen. Die Stabilität des Clusters muß daher, zumindest teilweise, aus einer Cu-Cu-Bindung resultieren. Nach der Edelgasregel ergäbe sich eine Bindungsordnung von 2/3. MO-Rechnungen an diesem System aus acht Kupfer-, 12 Schwefel-Atomen und idealisierter O_h-Symmetrie, führen jedoch zu einem gegenteiligen Ergebnis.

Für die signifikante Abstandsdifferenz in den isomorphen "kuban"-artigen Verbindungen $[CuJ(PEt_3)]_4$ und $[CuJ(AsEt)_3]_4$ mit 292.77 bzw. 278.26 pm ($\hat{=}47\sigma$!) [34] werden unterschiedliche nichtbindende Wechselwirkungen verantwortlich gemacht. Eine Cu-Cu-Bindung soll nicht vorliegen.

Diskrete tetraedrische Cu_4-Cluster bilden das Anionengerüst des $[MePh_3P][Cu_4J_6]$ [52, 53]. Trotz der relativ kurzen Cu-Cu-Abstände von 274.2 pm bzw. 275.7 pm wird eine Bindung ebenfalls ohne Begründung abgelehnt. Ein kettenförmiges Polymeres neuartigen Strukturtyps der Stöchiometrie $[Cu_2J_3]^-_\infty$ mit der Translationsperiode $[Cu_4J_6]^{3-}$ wird aus CuJ_4-Tetraedern aufgebaut, die im Wechsel über eine gemeinsame Fläche bzw. Kante verknüpft sind. Die Cu..Cu-Abstände sind mit 249 pm bzw. 268 pm ungewöhnlich kurz [25].

In der Verbindung $[Cu(2\text{-}Me_2NC_6H_4)]_4$ $(CuBr)_2 \cdot 1.5\ C_6H_6$ [54] mit verzerrt oktaedrischem Cu_6-Grundgerüst wird die Natur der Brückenliganden für die Abstände verantwortlich gemacht. Brombrücken führen auf 270 pm, Arylbrücken auf 264 pm. Für den oktaedrischen Cu_6-Cluster im Triphenylphosphin-Kupfer(I)-Hydrid [55] soll eine Bindungsordnung von 1 vorliegen. Die Autoren stehen jedoch ihrer Abschätzung mit Hilfe der Edelgasregel kritisch gegenüber. Ebenso halten sie Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse allein aufgrund des Cu...Cu-Abstandes wegen sterischer Ligandeneinflüsse nicht für stichhaltig.

Eine weitere Gruppe bilden Verbindungen mit planaren Cu_4-Clustern. Parallelogramme liegen vor im $Cu_4[SC(NH_2)_2]_9(NO_3)_4$ [56] und im $[(CuJ)_2CH_2(PPh_2)_2]$ [57]. Für die Cu..Cu-Abstände von 268.2 pm bis über 400 pm werden ausschließlich die Brückenliganden verantwortlich gemacht und keine Cu...Cu-Wechselwirkung, welcher Art auch immer.
Quadratisch planare, zwei-kernige Einheiten (zwei Cu- und zwei O-Atome) verknüpfen sich kettenartig im Kupfer(I)-acetat [58]. Eine Cu-Cu-Bindung ist bei einem Abstand von 254.4 pm (256 pm im Cu-Metall) vertretbar. Ebenfalls quadratisch planar ist die Anordnung der vier Kupfer-Atome auf den äquatorialen Positionen des heteronuklearen oktaedrischen Metallclusters $Cu_4Ir_2(PPh_3)_2(C{\equiv}CPh)_8$ mit einem mittleren Abstand von 273.9 pm [59]. Die Autoren berufen sich wieder auf die oben erwähnte Edelgasregel und nehmen eine Bindungsordnung von 3/4 an.
Im quadratisch planaren Tetrakis[trimethylsilylmethylkupfer(I)] mit einem Cu-Cu-Abstand von 242 pm wird, als neue Variante, eine Cu-Ligand-Cu-Dreizentren-zwei-Elektronen-Bindung vorgeschlagen und einer direkten Cu-Cu-Wechselwirkung nur untergeordnete Bedeutung beigemessen [60].

Der kürzeste Cu-Cu-Abstand mit 238 pm wurde im (4-Methyl-2-cupriobenzyl)dimethylamin gefunden [61]. Ursache ist die Natur der Brückenliganden im tetraedrischen Komplex. Eine durch Anwendung der Edelgasregel erhaltene Bindungsordnung von zwei wird von den Autoren wegen der zu hohen Promotionsenergie der d-Elektronen verworfen.

MEHROTRA und HOFFMANN [62] haben zu dieser Auseinandersetzung um die Ausbildung von direkten Cu(I)-Cu(I)-Bindungen einen entscheidenden Beitrag geleistet. Sie erhielten zunächst - wie andere Autoren - für MO-Rechnungen mit ausschließlich den 3d-Orbitalen Abstoßungswechselwirkung zweier d^{10}-Systeme. Sie bezogen daraufhin die leeren 4s- und 4p-Orbitale des Kupfers mit in die Rechnung ein. Die Energiebilanz auf dieser Basis erbrachte für die Cu_2^{2+}-Einheit mit einem Kernabstand von 258 pm eine nicht näher quantifizierte Stabilisierung. Für die $Cu_4^{4+}(D_{4h})$-Einheit errechneten sich bei Kernabständen von 257 pm bzw. 283 pm Energiegewinne von -0,984 eV bzw. -0,417 eV.

Die Problematik einer Cu-Cu-Bindungsbildung und ihre Auswirkungen auf das spektroskopische Verhalten wird bei der Besprechung der Meßergebnisse erneut aufgegriffen werden müssen.

V. ELEKTRONENÜBERGÄNGE IN KUPFER(I) - KOMPLEXEN

Im elektronischen Grundzustand des Kupfer(I)-Ions, $^1S_0$ ($3d^{10}$) sind alle Orbitale der Hauptquantenzahlen $n \leq 3$ vollständig besetzt. Cu(I)-Komplexe weisen daher keine d-d- Übergänge auf, die anderen Übergangsmetallverbindungen ihre charakteristischen Farben verleihen. Viele von ihnen sind daher farblos, sofern nicht CT- oder Übergänge im Anion im Bereich des sichtbaren Lichts absorbieren. Eine Elektronenanregung im Kupfer selbst kann nur durch Besetzung der 4s-, 4p- oder höherer Orbitale stattfinden.
Die dazu notwendigen Anregungsenergien liegen im unkomplexierten Cu(I)-Ion für den energieärmsten $^1A_1$ (d^{10}) ← ^3D (d^9s^1)- Übergang bei Werten von 21929 - 23998 cm^{-1}. Spin-Bahn-Kopplung spaltet den ^3D-Term in drei Folgeterme auf, deren Energien sich um ca. 1000 cm^{-1} unterscheiden. Der Übergang ins ^1D (d^9s^1)- Singulett erfordert eine Anregungsenergie von 26264 cm^{-1}. In großem Abstand folgen dann die Energien für die Besetzung der ^3P (d^9p^1)- Terme mit mehr als 66400 cm^{-1} [63].
Versuche zur Erstellung von Energieniveaudiagrammen des komplexierten Ions wurden von mehreren Autoren unternommen. Sie zogen dafür spektroskopische Messungen an Cu(I) in der oktaedrischen Umgebung eines LiCl-Wirtsgitters heran.
SIMONETTI und McCLURE [64] gelang die Zuordnung der Anregungsspektrenbanden zu bestimmten Elektronenübergängen und damit ein Vergleich der Energieniveaus im freien und im komplexierten Ion. Tab. 6 gibt die Banden samt den zugehörigen Übergangsenergien und Oszillatorenstärken bei T = 10 und 300 K wieder.
Die Anwesenheit des oktaedrischen Ligandenfeldes hebt die (d^9s^1)- Terme gegenüber ihrer Lage im unkomplexierten Ion um rund 15000 bis 20000 cm^{-1} an.

Tab.6 Anregungsbanden im oktaedrisch durch Cl koordinierten Kupfer(I) [64, 65]

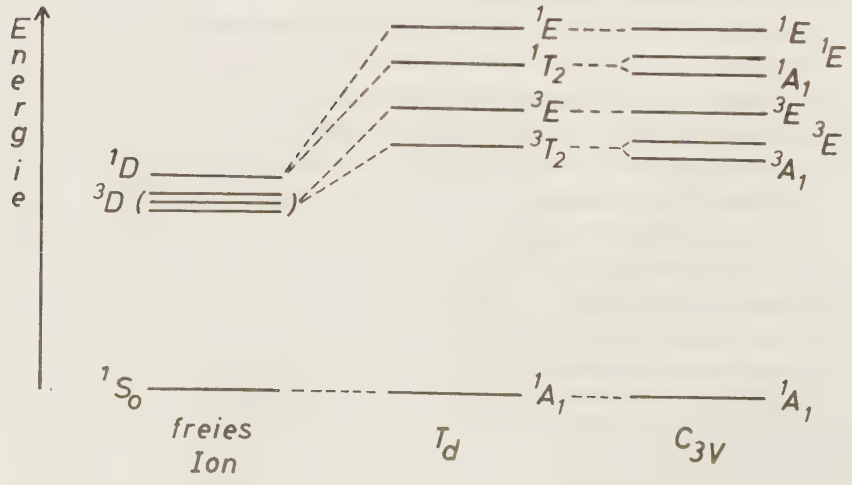
Bande	T [K]	Übergangsenergie [cm^{-1}]	f	Zuordnung [64]*)
I	10	39370	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$[(d^{10} \leftarrow d^9 s^1)$
	300	39370	$2.1 \cdot 10^{-3}$	$\;{}^1A_{1g} \leftarrow {}^3E_g]$
II	10	43670	$2.3 \cdot 10^{-3}$	$[(d^{10} \leftarrow d^9 s^1)$
	300	43010	$9.1 \cdot 10^{-3}$	$\;{}^1A_{1g} \leftarrow {}^1E_g]$
III	10	47170	$3.6 \cdot 10^{-3}$	$(d^{10} \leftarrow d^9 s^1)$
IV	10	57310	0.070	$[(d^{10} \leftarrow d^9 p^1)$
	300	56750	0.067	$\;{}^1A_{1g} \leftarrow {}^1T_{1u}]$

Sie geben Anlaß zu den Übergängen I-III. Dagegen sind die (d^9p^1)- Terme um rund 10000-15000 cm^{-1} abgesenkt. Dieser Energieverlust eröffnet die Möglichkeit zur Beobachtung von $(d^{10} \leftarrow d^9p^1)$- Elektronenübergängen. Für die Lebensdauern der angeregten Zustände fanden PEDRINI et al. [65] folgende Temperaturabhängigkeit:
Bei T = 300 K klingt die UV-Lumineszenz ($\lambda \approx 325$ nm) exponentiell mit τ = 40 µsec ab. Bei T = 10 K kann sie in eine schnelle Komponente $\tau_f \approx$ 8-9 µsec und eine langsame Komponente $\tau_s \approx$ 500 µsec zerlegt werden.
Die lange Lumineszenzlebensdauer τ_s wird einem L/S-Folgeterm des energieärmsten angeregten (d^9s^1)- Triplettzustandes $^3T_2$ zugeordnet. Geringfügig unter diesem Triplett wird ein weiterer, metastabiler Folgeterm von $^3T_2$ angenommen, aus dem die eigentliche strahlende Desaktivierung erfolgt.
Für Energieniveaudiagramme von Kupfer(I)-halogen-Komplexen mit T_d- oder C_{3V}-Symmetrie sind dem Autor keine Literaturbeispiele bekannt. Das in Abb. 11 dargestellte, qualitativ gültige Termschema ent-

*) In [65] liegen die T-Terme energetisch unter den E-Termen

stand daher aufgrund folgender Überlegungen: Bringt man Cu(I) in ein tetraedrisches Ligandenfeld, so spalten die 3d-Niveaus in die jeweils entarteten Gruppen e und t_2 auf. Gegenüber dem Oktaederfeld trifft man jedoch Terminversion und eine verminderte Ligandenfeldstärke an. Der elektronische Grundzustand ist demnach $^1A_1(e^4t_2^6)$. Die Symmetrie der Kupfer-Halogeno-Basen-Komplexe ist durch das Vorliegen dreier Halogen- und eines Stickstoff-Liganden nach C_{3V} erniedrigt, was die Entartung der Terme weiter herabsetzt. Für die aus T_2 hervorgehenden Spaltterme E und A_1 können relative Energien aufgrund der bisherigen Untersuchungen noch nicht angegeben werden. Ihre Energieunterschiede sind gering, so daß mögliche Elektronenübergänge in guter Näherung für den Fall von T_d-Symmetrie erörtert werden können. Das sind die spinverbotenen Singulett ← Triplett - Übergänge $^1A_1(e^4t_2^6) \leftarrow {}^3T_2(e^4t_2^5s^1)$ und $^1A_1(e^4t_2^6) \leftarrow {}^3E(e^3t_2^6s^1)$

Abb.11 Energieniveaudiagramm für Cu(I) im freien Ion und in Ligandenfeldern von T_d- und C_{3V}-Symmetrie. Energiereichere Zustände mit Beteiligung der 4p-Orbitale sind nicht miteingezeichnet.



sowie die entsprechenden Singulett ← Singulett-Übergänge.
Im Rahmen der Besprechung der Strukturprinzipien von Cu(I)-Verbindungen wurde die Bedeutung starker π-Akzeptoren als Liganden betont. Löst sich nun ein $3d_{\pi}$ - Elektron unter Energiezufuhr vollständig vom Kupfer und geht in ein unbesetztes π*- Orbital des ungesättigten Liganden über, so liegt ein CT-Übergang (d,π*) vor. Das Energieniveaudiagramm muß dann um die CT-Terme erweitert werden.
Grundsätzlich können bei Elektronenübertragungsprozessen beide Partner als Donor oder Akzeptor fungieren. JØRGENSEN [66] hat einen Zusammenhang festgestellt zwischen gemessenen Übergangsenergien und den Elektronegativitäten von Donor- und Akzeptoratom. Er gründete darauf seine Ableitung der "optischen Elektronegativitäten", mit Hilfe derer sich CT-Energien vorausberechnen lassen. Die Richtung eines solchen Elektronenübertragungsprozesses läßt sich durch systematische Änderung von Zentralion bzw. Liganden ermitteln. Dies ist hier durch Einsetzen verschieden substituierter Pyridinbasen geschehen.

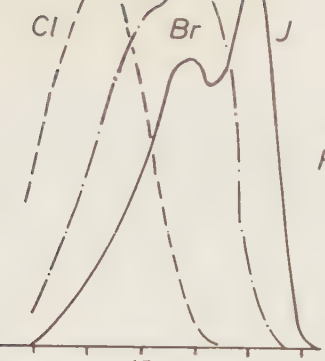
VI. ERGEBNISSE DER SPEKTROSKOPISCHEN MESSUNGEN

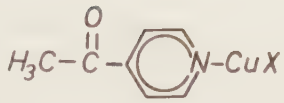
1. Lumineszenz- und Lumineszenzanregungsspektren

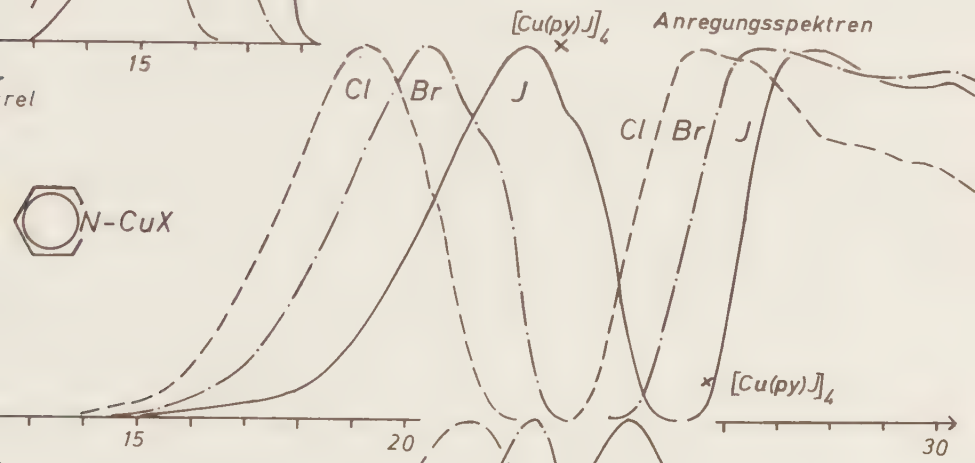
1.1 Spektren bei T = 15 K

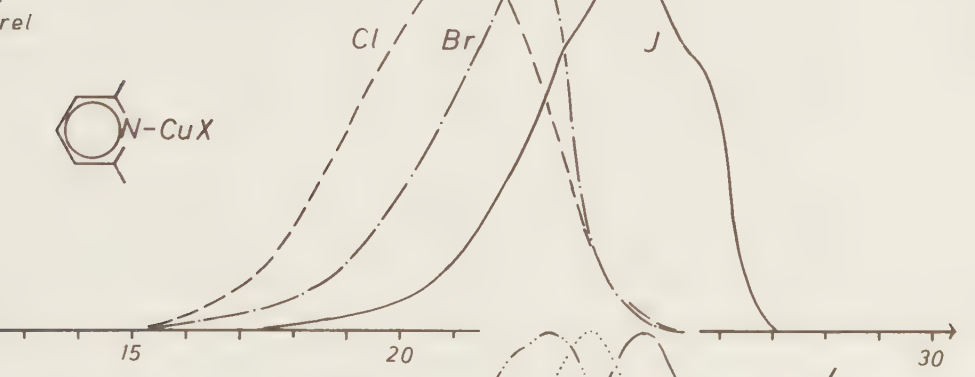
Die dargestellten Verbindungen der allgemeinen Formel Cu(N-Base)X (X= J, Br, Cl und N-Base = Pyridin (py), Picolin (pic), Lutidin (lut), Acetylpyridin (acpy)) lumineszieren intensiv bei Bestrahlung im Energiebereich zwischen ca. 20000 - 27000 cm^{-1}. Wie aus Abb. 12 hervorgeht, wird die spektrale Lage der Lumineszenzbanden von der Art der Base und des Halogens bestimmt und erreicht in ihren Extremen mit Cu(4-acpy)Cl bzw. Cu(2,6-lut)J die Werte 14300 bzw. 24600 cm^{-1}. Die Gegenüberstellung der Spektren wurde so gestaltet, daß der Schwerpunkt einmal auf dem Einfluß des Halogens liegt, und die Base unverändert bleibt. Dabei wird mit abnehmender Größe und steigender Elektronegativität des Halogens eine bathochrome Verschiebung für Lumineszenz- und Anregungsbanden beobachtet. Umgekehrt wird für dasselbe Halogen, in Abhängigkeit von der Elektronendichte im aromatischen π-System der Base, eine hypsochrome Bandenverschiebung beobachtet. Ein besonders starker Effekt geht von Basen mit -I- und -M-Substituenten aus, wobei auch ihre Position am Ring entscheidend ist und bei den Anregungsspektren kleine Unregelmäßigkeiten in der Reihenfolge der Halogene überkompensiert (vgl. dazu die Verbindungen Cu(4-acpy)X und Cu(3-acpy)X), Tab. 7).
Das Beispiel verschiedener CuJ-Basen-Komplexe (Abb. 12unten) zeigt das Ergebnis des Wechselspiels zwischen Anzahl und Position identischer Substituenten. Nahezu alle Lumineszenzspektren weisen eine, meist kurzwellige, Schulter auf, im Abstand von ca. 1200 cm^{-1} vom Bandenmaximum.

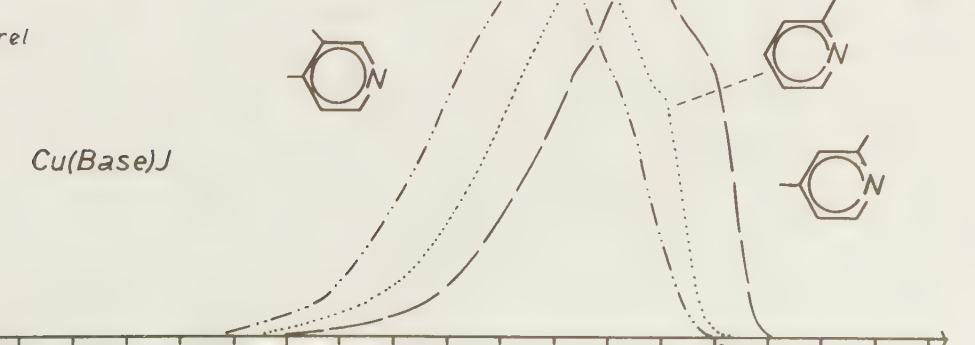
Abb. 12 Lumineszenzspektren ausgewählter Cu(Base)X-Komplexe T = 15 K











Tab.7 Spektrale Lagen von Lumineszenz- und Anregungsbanden sämtlicher untersuchter Cu(N-Base)X - Verbindungen bei T = 15 K. Sie sind nach steigender Energie des Lumineszenzmaximums geordnet.

Substanz	Lumineszenzmax. $\bar{\nu}[cm^{-1}]$, S=Schulter		Anregung, 10% der Max.intens. $\bar{\nu}[cm^{-1}]$, (ansteig. Flanke) *)
Cu(4acpy)Cl	14300	-	18200
Cu(4acpy)Br	16000	S 15000	19570
Cu(4acpy)J	17000	S 15800	18900
Cu(3acpy)Cl	17000	-	22180
Cu(3acpy)Br	18000	S 19100	23150
Cu(py)Cl	19200	-	23550
Cu(3acpy)J	19600	-	21650
Cu(4-pic)Cl	20050	-	25820
Cu(py)Br	20400	S 21600	24550
Cu(4-pic)Br	21180	S 22400	25050
Cu(2-pic)Br	21300	S 22500	25050
Cu(2,6-lut)Cl	21200	-	25700
Cu(2-pic)Cl	21450	-	-
Cu(3-pic)J	21800	S 20700 22900	24750
Cu(3,5-lut)J	22050	S 23200	25500
$[Cu(py)J]_\infty$	22250	S 23300	25850
Cu(4-pic)J	22250	S 23300	26150
Cu(2,6-lut)Br	22400	-	-
Cu(3,4-lut)J	22800	-	27000
$[Cu(py)J]_4$	22900	S 21800 24000	25700
Cu(2-pic)J	23600	S 24800	27150
Cu(2,6-lut)J	24200	S 23200 25500	28000
Cu(2,4-lut)J	24600	S 23400 25700	27950

*) Die Werte für die Anregung entsprechen 10 % der maximalen Bandenhöhe und sind an der langwelligen, ansteigenden Bandenflanke gemessen. Das war notwendig, da es sich bei den Anregungsspektren weniger um eine Bande, als vielmehr um eine Kante mit nicht näher definierbarem Maximum handelt.

Die Kristallstruktur der jeweiligen Verbindung ist ein weiterer Parameter, der einen gewissen Einfluß auf die spektrale Bandenlage ausübt. Die Daten der $[Cu(py)J]_4$-Spektren sind bei denen des $[Cu(py)J]_\infty$ in Abb. 12 markiert. Die erhaltenen Abweichungen sind jedoch sehr gering ($\Delta\bar{\nu}$ = 650 cm^{-1} in Emission, $\Delta\bar{\nu}$ = 150 cm^{-1} in Anregung) im Hinblick auf eine so tiefgreifende Veränderung der Kristallstruktur, wie sie in Kap. III beschrieben wurde.
Diese Erkenntnis erlaubt es, Tieftemperatur-Spektren von Substanzen bekannter Zusammensetzung, aber unbekannter Kristallstruktur, gegenüberzustellen und die Bandenlagen gemeinsam vom molekularen Standpunkt aus zu diskutieren. Außerdem soll darauf hingewiesen werden, daß diese Verbindungen in der stöchiometrischen Zusammensetzung ihrer Komponenten nicht identisch sind (vgl. Analysenergebnisse), und nicht alle die Eigenschaft der LTC besitzen. Tab. 7 faßt die Daten sämtlicher gemessener Tieftemperatur-Lumineszenz- und Anregungsspektren zusammen.

1.1.1 Eigenschaften von $[Cu(py)J]_4$ und Cu(3-pic)J

Die spektroskopischen Eigenschaften des $[Cu(py)J]_4$, dessen Kristallstruktur im ersten Teil dieser Arbeit diskutiert wurde, sind von RADJAIPOUR und OELKRUG [10] quantitativ untersucht worden. Die gut reproduzierbaren Spektren sollen hier im Rahmen einer an Strukturproblemen orientierten Fragestellung und gemeinsam

mit denen des Cu(3-pic)J erörtert werden. Spektrendaten sind aus Abb. 13 und Tab. 8 ersichtlich.
Regt man die Proben mit niederenergetischer UV-Strahlung, im Bereich von 26000 bis 27000 cm^{-1} an, so erhält man, wie bei allen anderen Cu(Base)X-Komplexen, eine einzige Lumineszenzbande, die hier im blauen Spektralbereich liegt (B-Bande). Halbwertsbreiten und Bandenformen, mit je einer lang- und einer kurzwelligen Schulter im Abstand von 1000 -1200 cm^{-1} zum Maximum, sind für beide Substanzen gleich. Es wird lediglich eine Rotverschiebung des Cu(3-pic)J -Lumineszenzmaximums um 1000 cm^{-1} gegenüber dem des $[Cu(py)J]_4$ beobachtet.
Strahlt man nun bei höheren Frequenzen von ca. 30000 cm^{-1} ein, so tritt zusätzlich zur B-Bande eine energiearme Lumineszenz im gelben bis roten Spektralbereich auf (R-Bande). Da die B-Bande im diesem Bereich aber ebenfalls noch anregbar ist, enthält das Spektrum R- und B-Bande nebeneinander und die Lumineszenzfarbe erscheint dem Auge rotviolett.

1.2 Spektren bei 15 K < T ≤ 295 K

1.2.1 Die LTC von $[Cu(py)J]_4$ und Cu(3-pic)J

Hält man bei Temperaturerhöhung die Einstrahlungsfrequenz bei 27000 cm^{-1} konstant, so verschwindet ab ca. 30 K die Struktur der B-Bande, dann die Bande selbst, zugunsten einer Lumineszenz im roten Spektralgebiet (R-Bande). Der Umwandlungsbereich, in dem beide Banden nebeneinander bestehen, erstreckt sich über 40 - 50 K und ist bei 120 K bzw. 160 K abgeschlossen (Abb. 14). Bei weiterer Temperaturerhöhung bis 295 K findet man für $[Cu(py)J]_4$ eine Verschiebung der R-Bande von 16300 cm^{-1} nach 17000 cm^{-1}, für Cu(3-pic)J bleibt die Lage unverändert bei 17000 cm^{-1}. Die zugehörigen Anregungsspektren verschieben sich um 2050 cm^{-1} bzw. 850 cm^{-1} bathochrom. Nach vollendeter B→R-Umwand-

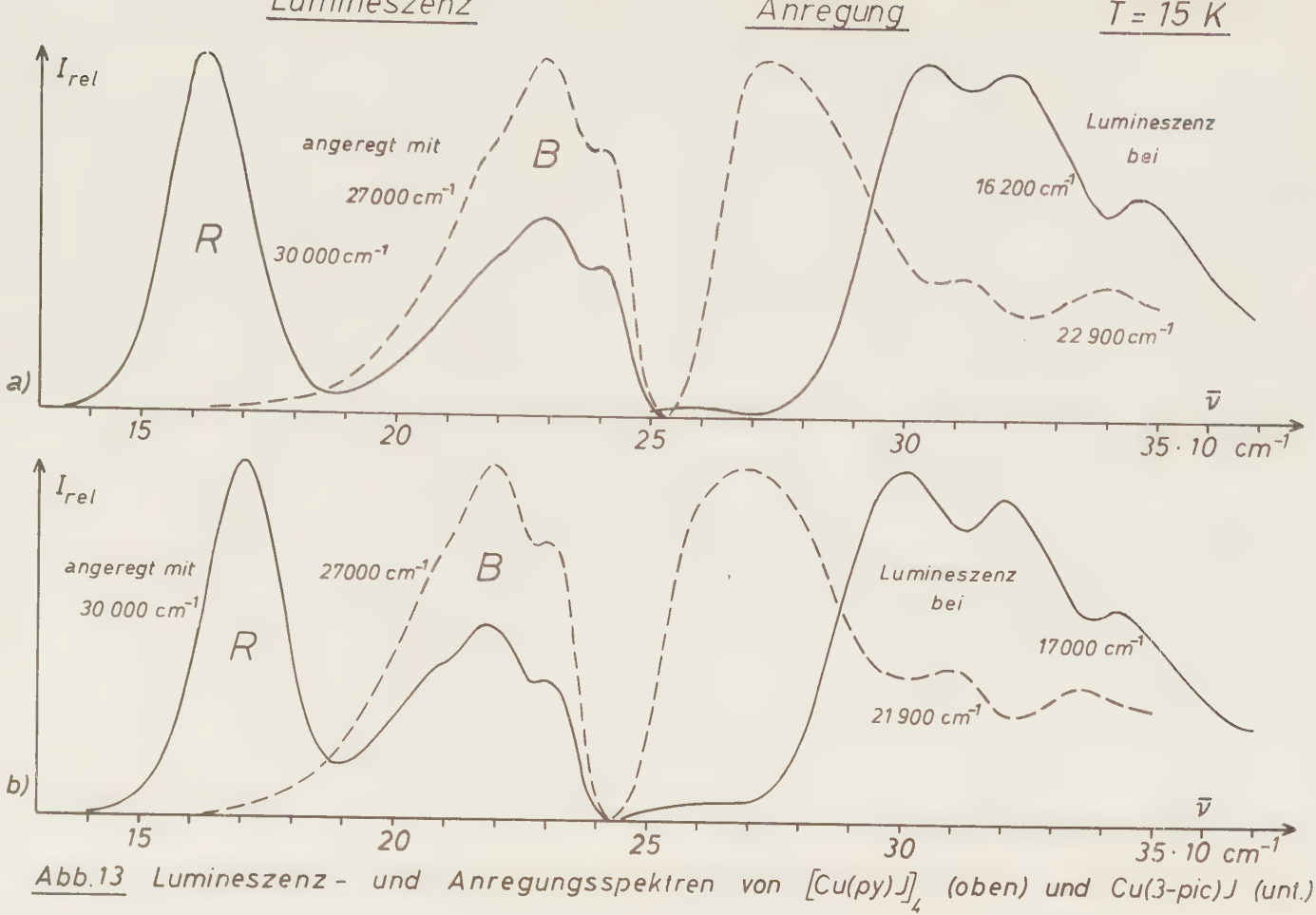


Abb.13 Lumineszenz- und Anregungsspektren von $[Cu(py)J]_4$ (oben) und Cu(3-pic)J (unt.)

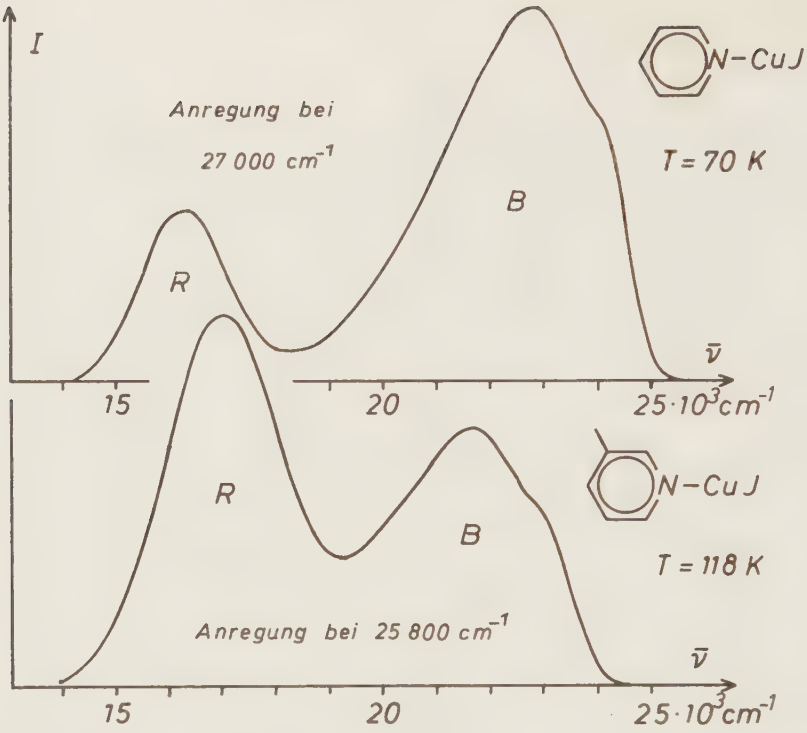


Abb. 14 Im Umwandlungsbereich:
Lumineszenzspektren von $[Cu(py)J]_4$ und Cu(3-pic)J

lung hat eine Anregung mit höheren Frequenzen im Bereich des gesamten Anregungsspektrums keinen Einfluß auf Lage oder Form der Lumineszenzbande.
Wie Abb. 13 und 15 veranschaulichen, ist das Auftreten der R-Bande nicht nur eine Frage der Temperatur, sondern auch der Einstrahlungsfrequenz. Im Anregungsspektrum der R-Bande entsteht zwischen 15 K und 100 K bzw. zwischen 15 K und 160 K eine langwellige Schulter. Oberhalb der B→B-Umwandlung dominiert sie und stimmt mit dem Anregungsmaximum der B-Bande überein.

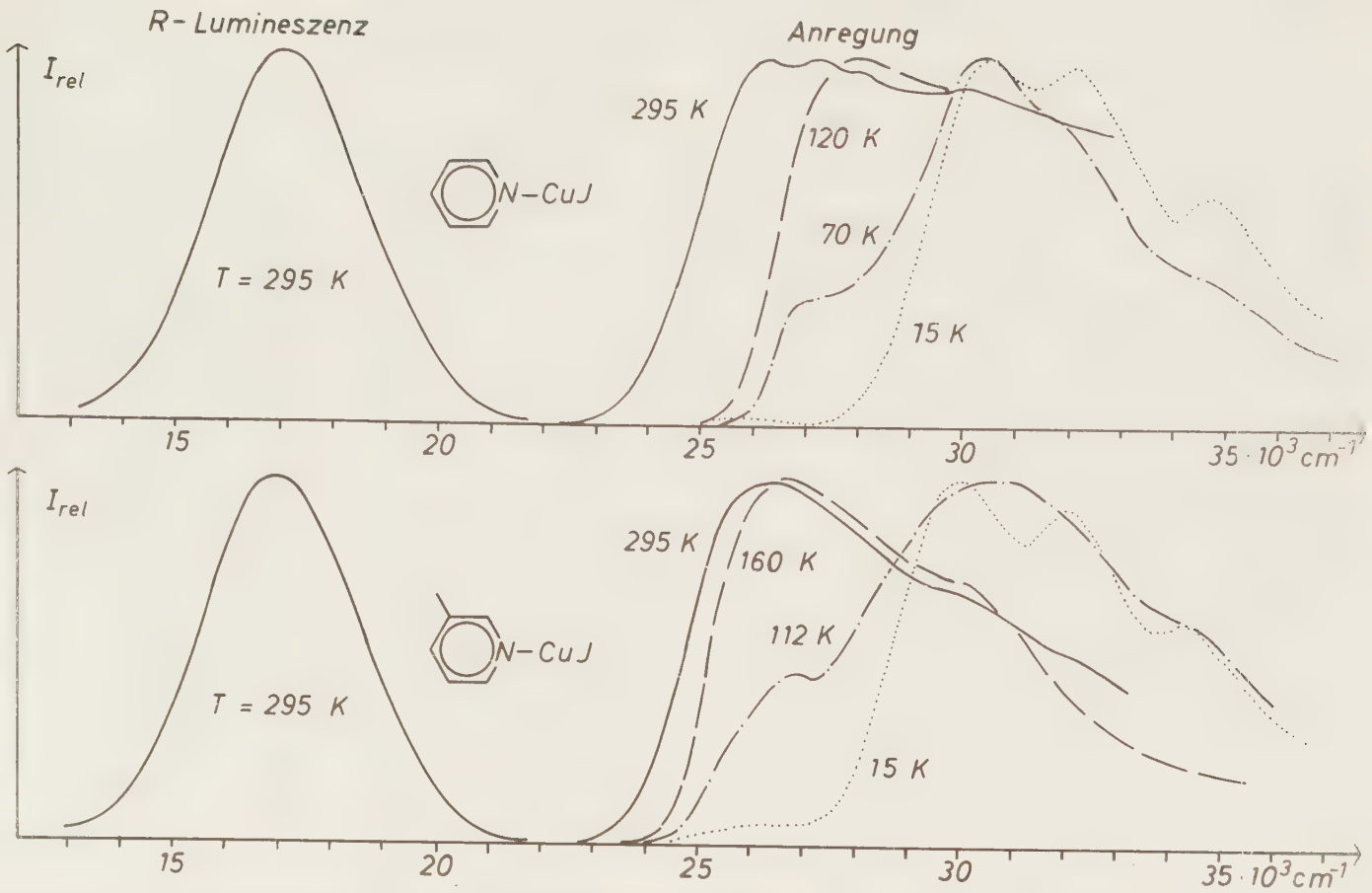


Abb. 15 Lumineszenz- und Lumineszenzanregungsspektren der R - Bande

Tab. 8 Lage von Lumineszenz- und Anregungsspektren für 15 K ≤ T ≤ 295 K

	$[Cu(py)J]_4$		Cu(3-pic)J	
T [K]	Lumineszenzmaximum der		Lumineszenzmaximum der	
	R-Bande	B-Bande	R-Bande	B-Bande
15	16250	22900	17000	21900
70	16200	22750	-	-
118	16300	-	17000	21650
295	17100	-	17000	-
	Anregung: 10 % der Max.höhe der Spektren, gemessen an der langwelligen Bandenflanke			
15	28100	25700	27600	24750
70	26180	-	-	-
112	-	-	24900	-
120	25700	-	-	-
160	-	-	24550	-
295	23650	-	23700	-

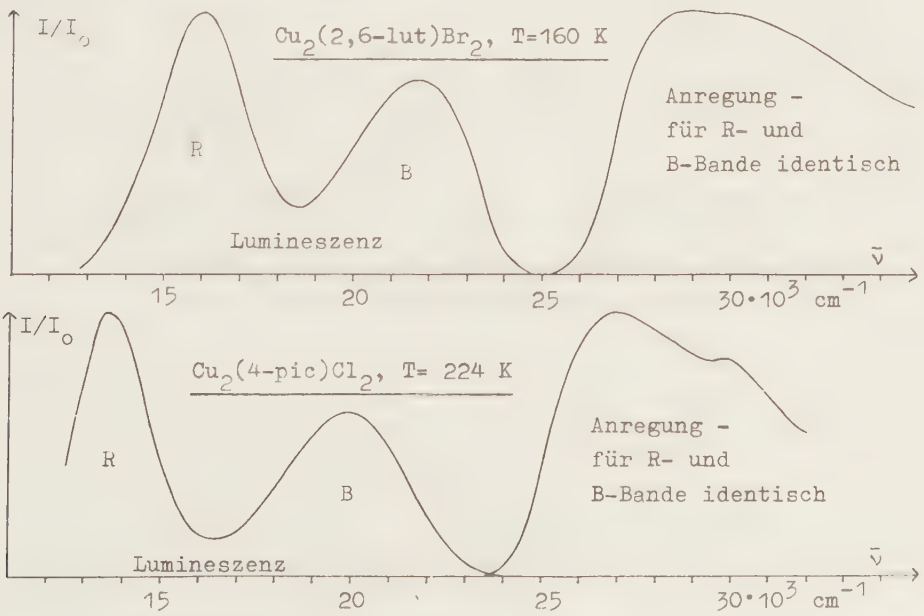
1.2.2 Spektren weiterer lumineszenzthermochromer Komplexe

Vergleichbares LTC- Verhalten und eine stöchiometrische Zusammensetzung von CuX:Base = 2:1 zeichnet die hier zu besprechenden Substanzen aus. Bei Tieftemperatur erhält man durch Einstrahlung höherer Frequenzen, auch über 30000 cm^{-1} hinaus, nur ein einziges Lumineszenzspektrum, die in Kap. VI.1.1 beschriebene B-Bande im Bereich von 23000 cm^{-1} - 24000 cm^{-1}. Die R-Bande ist auch durch höherenergetische Einstrahlung nicht anregbar.

Erhöht man jedoch die Temperatur, so beobachtet man in einem für jede Verbindung spezifischen Temperaturintervall das Auftreten einer zusätzlichen R-Bande, die bei Raumtemperatur alleine bestehen bleibt. Für jede Temperatur existiert pro Verbindung nur ein für beide Banden identisches Anregungsspektrum.

Abb.16 zeigt als Beispiele $Cu_2(4\text{-pic})Cl_2$ und $Cu_2(2,6\text{-lut})Br_2$ im Bereich des Lumineszenzumwandlungsintervalls, in dem beide Lumineszenzbanden nebeneinander auftreten, und die Emission dem Auge als hellrote bis violette Mischfarbe erscheint.
Abb. 17 gibt die Lage der R-Banden bei T = 295 K in Abhängigkeit vom Halogen und von der Base wieder.
In Tab. 9 sind die Daten der Spektren aller Komplexe zusammengefaßt.
Für Verbindungen aus denselben Komponenten, jedoch der Stöchiometrie 1:1 wurde kein lumineszenzthermochromes Verhalten gefunden; die B-Bande bleibt bei allen Temperaturen bestehen, und ihre spektrale Lage stimmt bis auf geringfügige Abweichungen < 1000 cm^{-1} mit den B-Banden der entsprechenden 2:1-Verbindungen überein.

Abb. 16 R- und B-Lumineszenzbanden von $Cu_2(2,6\text{-lut})Br_2$ und $Cu_2(4\text{-pic})Cl_2$ im Umwandlungsbereich, mit den zugehörigen Anregungsspektren



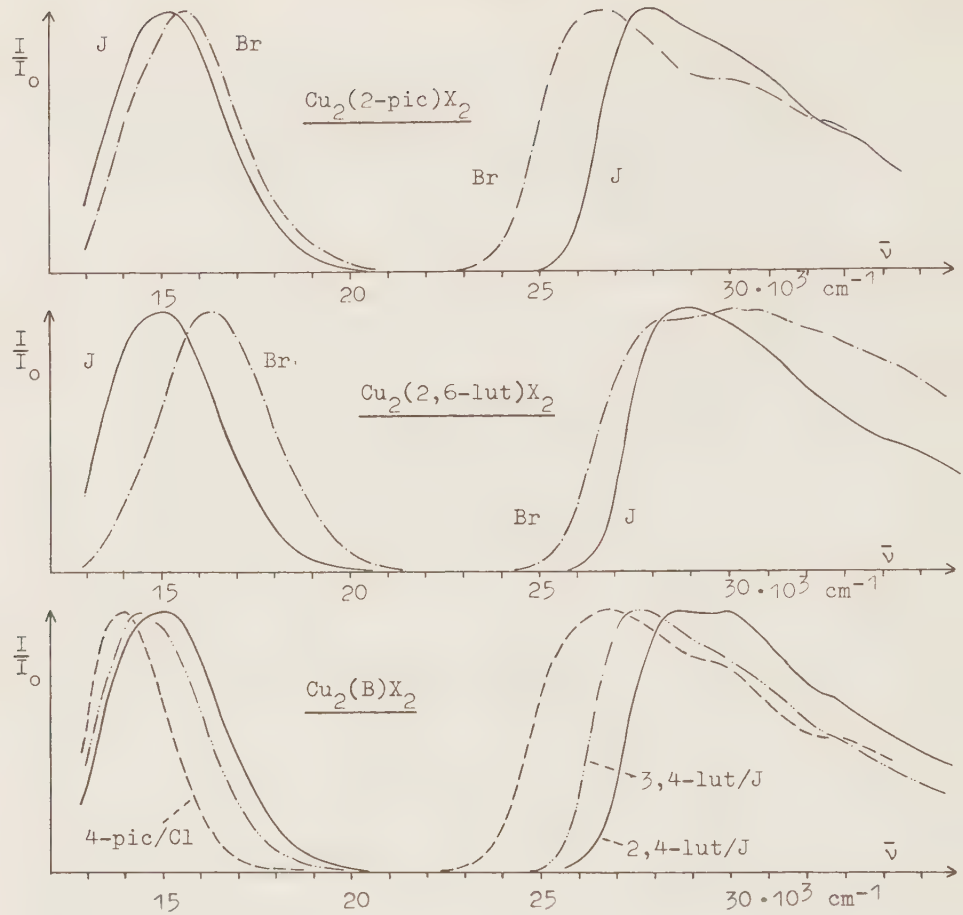


Abb.17 Spektren lumineszenzthermochromer $Cu_2(Base)X_2$-Komplexe, aufgenommen bei T = 295 K

Tab. 9 Lage von Lumineszenzbandenmaxima und Anregungsspektren (10 % der Maximalhöhe, gemessen am langwell. Bandenanstieg) der im Verhältnis CuX:Base = 2:1 kristallisierenden Verbindungen im Vergleich

Substanz	Lumineszenzmaxima [cm^{-1}]		Anregungsspektren [cm^{-1}]	
	T=295 K R-Bande	T=15 K B-Bande	T=295 K	T=15 K
$Cu_2(3,4\text{-lut})J_2$	14500	22800	25600	27000
$Cu_2(2\text{-pic})J_2$	15200	23600	25750	27150
$Cu_2(2,6\text{-lut})J_2$	15100	24200	26550	28000
$Cu_2(2,4\text{-lut})J_2$	15000	24600	26400	27950
$Cu_2(2\text{-pic})Br_2$	15500	21200	23980	25050
$Cu_2(2,6\text{-lut})Br_2$	16400	22400	25550	-
$Cu_x(4\text{-pic})Cl_x$	13900	20050	23700	25820

1.3 Voraussetzungen für das Auftreten von R- und B-Banden

Die R-Bande tritt in aliphatischen Verbindungen und in aromatischen Verbindungen mit tetramerer Clusterstruktur auf, die für $[Cu(py)J]_4$, Cu(morph)J [45] und Cu(pip)J [46] röntgenographisch nachgewiesen wurde.

Die B-Bande tritt bei Tieftemperatur bei allen Komplexen mit aromatischen Liganden auf. Sie bleibt bei Raumtemperatur nur bei den nadelförmig kristallisierenden 1:1-Verbindungen bestehen.

R- und B-Bande kommen nur in aromatischen Cluster- und 2:1-Verbindungen in Abhängigkeit von der Temperatur, beide nebeneinander vor.

1.4 Bandenintensitäten im Bereich der Lumineszenzumwandlung

Die Lumineszenzumwandlung stellt sich nicht bei einer diskreten Temperatur ein, sondern erstreckt sich über einen Temperaturbereich von 30 - 50 K durch Zufuhr thermischer Energie. Es handelt sich somit nicht um einen Phasenübergang erster Ordnung. Zur Lumineszenzanregung wurde mit der Anregungsfrequenz für die B-Bande eingestrahlt, um eine Besetzung des R-Terms durch Strahlungsenergie zu unterbinden. Lage und Ausdehnung dieser Temperaturintervalle sind in Abb. 18 als Diagramme von I_B/I_R+I_B gegen T [K] aufgetragen. Darin sind I_B und I_R die Maxima der B- bzw. R-Banden. Tab. 10 enthält die I_R/I_B- Quotienten in Abhängigkeit von der Temperatur für sämtliche gemessenen Verbindungen.

Tab. 10 Intensitätsverhältnisse von R- und B-Bande, I_R/I_B, in Abhängigkeit von T [K]

$[Cu(py)J]_4$-		$Cu_2(2\text{-pic})J_2$-		$Cu_2(2.6\text{-lut})J_2$-	
T [K]	I_R/I_B	T [K]	I_R/I_B	T [K]	I_R/I_B
40	0.0094	100	0.0599	120	0.0578
60	0.0142	110	0.2611	125	0.1475
70	0.0397	116	0.5657	130	0.2472
75	0.0890	118	0.8187	135	0.4661
80	0.2027	122	1.3200	140	0.8590
83	0.4038	128	2.7368	145	1.5748
85	0.4654	134	5.8214	148	2.1972
88	0.8404	137	7.6364	151	3.1200
90	1.0197	140	11.1250	154	4.3539
95	2.1106	145	17.7000	157	6.0750
98	3.1613	160	62.0000		
101	4.5351				
104	6.6250				
108	10.2453				
112	15.5278				

Fortsetzung von Tab. 10

Cu(3-pic)J		Cu_2(3.4-lut)J_2		Cu_x(4-pic)Cl_x	
T [K]	I_R/I_B	T [K]	I_R/I_B	T [K]	I_R/I_B
70	0.0049	180	0.0560	205	0.0704
80	0.0094	185	0.0809	210	0.1070
90	0.0279	190	0.1195	213	0.1445
100	0.0905	195	0.1667	215	0.1737
103	0.1416	200	0.2352	218	0.2250
106	0.2114	205	0.3333	221	0.2941
109	0.3060	210	0.4754	224	0.3709
112	0.4473	215	0.6452	227	0.4740
115	0.6490	225	1.2328	230	0.6088
118	0.9211	230	1.5974	233	0.7348
121	1.3111	235	2.1605	236	0.9179
124	1.8097	240	2.8859	239	1.1395
127	2.5031	245	3.6806	242	1.4063
130	3.2909	251	4.5085	245	1.6981
133	4.3922	256	5.0777	248	2.0444
136	5.8519	261	5.6915	251	2.5000
140	8.9990	265	6.4699	260	4.1453
145	13.8661	275	8.5000	263	4.9800
150	22.2660	296	14.6071	269	6.9714
				272	8.3333

Cu_2(2.4-lut)J_2		Cu_2(2-pic)Br_2		Cu_2(2.6-lut)Br_2	
115	0.0310	116	0.1333	140	0.1324
121	0.0703	123	0.2657	144	0.1754
124	0.1103	126	0.3509	148	0.2470
127	0.1681	129	0.4681	151	0.3346
130	0.2465	132	0.6154	160	0.6684
133	0.3734	135	0.8029	163	0.8374
136	0.5467	138	1.0385	165	0.9733
139	0.7891	141	1.3300	167	1.1409
142	1.0812	144	1.6360	171	1.4938
145	1.5819	147	2.0937	175	1.9201
148	2.1884	151	2.7597	178	2.3093
151	2.9815	160	4.7045	181	2.7500
154	4.1446	163	5.2143	185	3.4750
157	5.2239	166	6.0413	189	4.2950
160	6.7778	169	6.8000	193	5.1786
185	38.2000	172	7.3563	197	6.3286
				201	7.5897
				205	8.9899

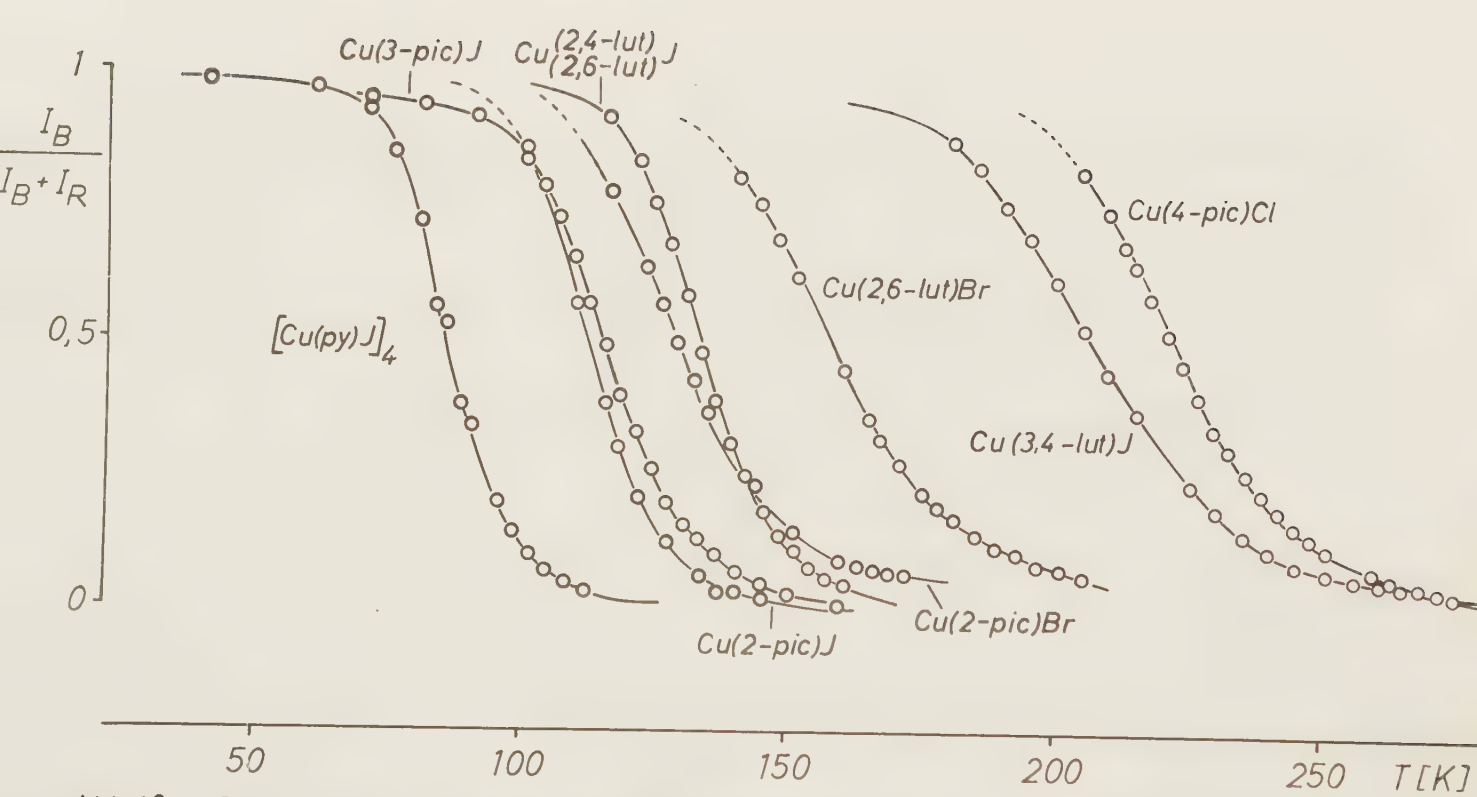


Abb. 18 $I_B/(I_B+I_R)$ im Lumineszenzumwandlungsbereich

I_B und I_R: Intensität der B- und R-Bande

Für die Fälle, in denen sich R- und B-Banden überlappen, d.h., daß an der Stelle des R-Lumineszenzmaximums $\bar{\nu}_R$ [cm^{-1}] noch eine B-Lumineszenzintensität gemessen wird und umgekehrt, gilt für I_R und I_B:

$$I_R = I'_R - \frac{I_B[I_B(\bar{\nu}_R)]}{I_B(\bar{\nu}_B)} \quad \text{und} \quad I_B = I'_B - \frac{I_R[I_R(\bar{\nu}_B)]}{I_R(\bar{\nu}_R)} \; .$$

Es sind:

I_R, I_B: Effektive Maximalintensität von R- und B-Lumineszenz

I'_R, I'_B: Aus den Spektren entnommene Intensität von R- und B-Bande

$\bar{\nu}_R$, $\bar{\nu}_B$: Wellenzahl des Lumineszenzmaximums von R und B

$I_R(\bar{\nu}_B)$: Intensität der R-Bande an der Stelle des B-Lumineszenzmaximums; dies gilt sinngemäß auch für die B-Bande.

$I_R(\bar{\nu}_B)$ und $I_B(\bar{\nu}_R)$ wurden aus den jeweiligen Lumineszenzspektren bei T = 15 K bzw. T = 295 K entnommen. Eine derartige Intensitätenkorrektur mußte bei Cu(3-pic)J und Cu(2-pic)Br vorgenommen werden.

1.5 Nicht lumineszenzthermochrome Verbindungen

1.5.1 Verbindungen mit aromatischen Stickstoffbasen

Die Verbindungen Cu(Base)X mit X = J, Br, Cl und Base = 4-acpy, 3-acpy und py_∞, sowie Cu(4-pic)J und Cu(4-pic)Br gehören in diese Gruppe.
Das Grundgerüst des $[Cu(py)J]_\infty$ besteht aus unendlichen Cu-J-Doppelketten - wie im ersten Teil dieser Arbeit röntgenographisch nachgewiesen wurde - und unterscheidet sich spektroskopisch von der tetrameren Clusterverbindung durch den Verlust der LTC.
Sämtliche der genannten Verbindungen besitzen nadelförmige Kristalle, dieselbe stöchiometrische Zusammensetzung von CuX:Base = 1:1 und spektroskopische Eigenschaften, die sich mit ein und demselben Modell

Tab. 11 Lumineszenzmaxima und 10 %-Werte der max. Anregungsintensität $\bar{\nu}$ [cm^{-1}] bei T = 295 K. Vergleich mit den Bandenlagen bei T = 15 K, "Stokes-shift" *)

Substanz	Lum.max.		Anregung. 10%		"Stokes-shift"*)	
	T = 295K	Diff. RT-TT	T = 295K	Diff. RT-TT	RT	TT
Cu(4acpy)Cl	14300	0	16750	1450	2450	3900
Cu(4acpy)Br	15800	200	18100	1470	2300	3570
Cu(4acpy)J	16400	600	17980	920	1580	1900
Cu(3acpy)Cl	15900	1100	20200	1980	4300	5180
Cu(3acpy)Br	17500	500	21100	2050	3600	5150
Cu(3acpy)J	16200 19300	3400 300	20150	1500	3950 850	2050
Cu(py)Cl	18900	300	22250	1300	3350	4350
Cu(py)Br	20400	0	22900	1650	2500	4150
$[Cu(py)J]_\infty$	22100	150	24300	1550	2200	3600
Cu(4-pic)Br	20800	380	23500	1550	2700	3870
Cu(4-pic)J	22750	500	25150	1000	2400	3900

*) Der Ausdruck "Stokes-shift" dürfte im strengen Sinn nur für die Differenz zwischen Bandenmaxima verwendet werden. Da die Anregungswerte jedoch bei 10 % der Max.höhe der Bande gemessen sind, ist die tatsächliche Stokes-shift um ≈2000 cm^{-1} größer.

erklären lassen. Die Lage ihrer Lumineszenz- und Anregungsspektren wird nur geringfügig von der Temperatur beeinflußt (Tab. 11). Mit sinkender Temperatur verringern sich die Halbwertsbreiten der Banden und es tritt eine zunehmend deutlicher werdende Schwingungsstruktur auf. Diese, und die geringe "Stokes-shift" rechtfertigen die Annahme, daß es sich um Übergänge handelt, die der B-Bande der lumineszenzthermochromen Verbindungen entsprechen.

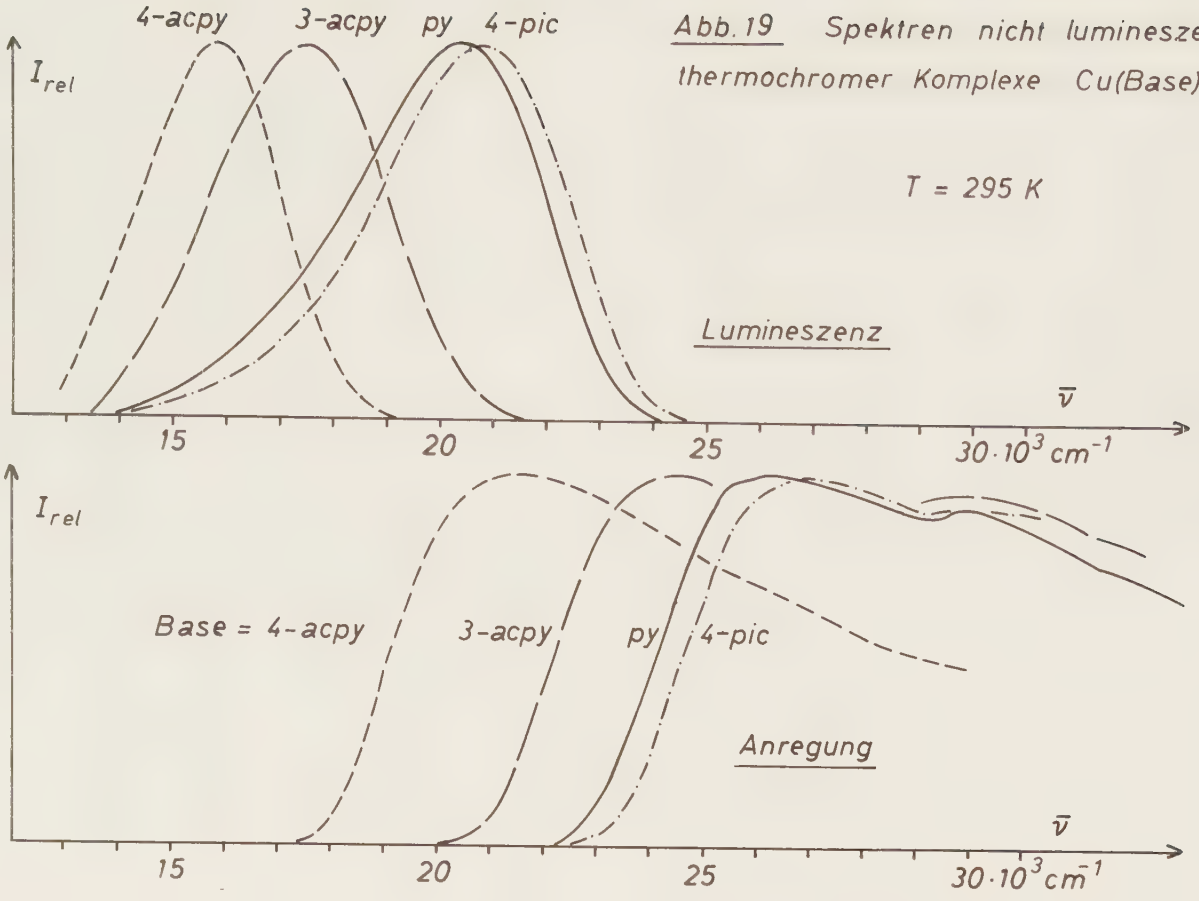


Abb. 19 Spektren nicht lumineszenz-thermochromer Komplexe Cu(Base)Br

T = 295 K

Zunehmende Größe des Halogens bewirkt eine Blauverschiebung der Banden, was im Hinblick auf die in dieser Richtung sinkende Elektronegativität verwunderlich erscheint und einer besonderen Diskussion bedarf. Auf den Substituenteneinfluß am Pyridin wurde ebenfalls schon hingewiesen (vgl. 1.1).

1.5.2 Kupferjodid-Komplexe mit aliphatischen Stickstoffbasen

CuJ-Komplexe mit den aliphatischen Basen Morpholin, Piperidin, Ammoniak und Trimethylamin sind nicht lumineszenzthermochrom. Die einzige Lumineszenzbande, die im gesamten Temperaturbereich von 15 - 295 K auftritt, liegt zwischen 15000 und 17000 cm^{-1} und wird der in 1.2.1 beschriebenen R-Bande zugeordnet. Dazu berechtigt die große Energielücke zwischen Lumineszenz- und Anregungsspektrum, und das Fehlen jeglicher Strukturierung der Lumineszenzbande bei Tieftemperatur.
Spektren und die zugehörigen Daten sind in Abb. 20 und Tab. 12 zusammengestellt.

Tab. 12 Lage der Lumineszenzbandenmaxima und Anregungsspektren (10%-Werte) [cm^{-1}]

Substanz	Lum.maxima		Anregung		Energielücke zw.Lum.u.Anr.	
	T=295K	T=15K	T=295K	T=15K	T=295K	T=15K
Cu(morph)J	15400	14900	21020	24580	5620	9680
$Cu(NH_3)J$	16100	16000	21800	25250	5700	9250
Cu(pip)J	16850	16950	23050	26170	6200	9220
$Cu[N(CH_3)_3]$	17100	16350	25650	28100	8550	11800

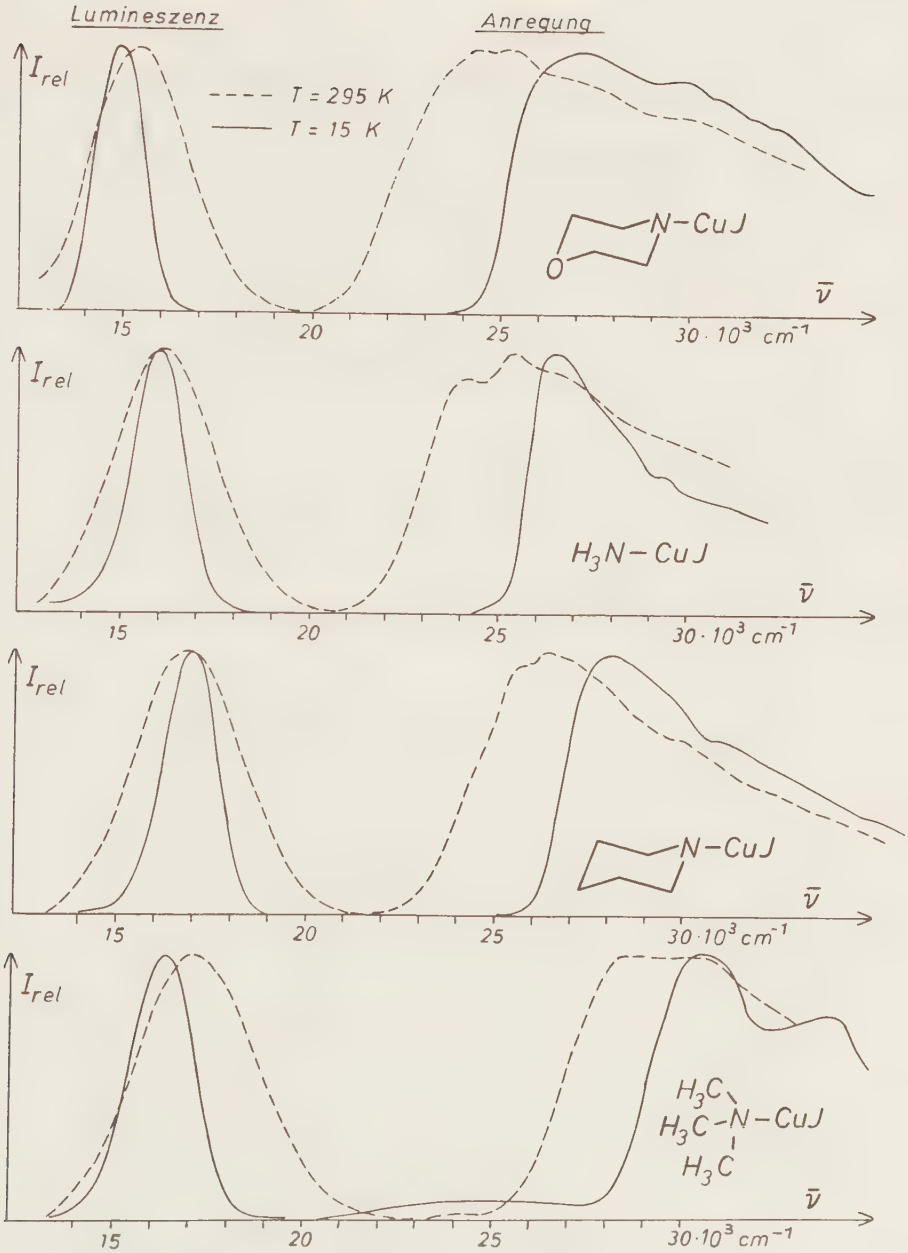


Abb. 20 Spektren von Cu-J-Komplexen mit aliphatischen N-Basen

2. Lumineszenzlebensdauern und Abklingprozesse

Zur Lumineszenzanregung wurden gepulste Laser geeigneter Wellenlänge verwendet (vgl. exp. Teil). Die Abklingkurven der B-Banden verlaufen exponentiell. Dies gilt für die R-Banden meist nur dann, wenn die Aufzeichnung der Intensitäts/Zeit-Verhältnisse frühestens 10 µsec nach dem Eintreffen des Laserblitzes gestartet wird. Für die Ausgleichsgeraden der linearisierten Kurven wurden Regressionskoeffizienten von > 0.998 berechnet.
Die Lumineszenzabklingzeiten der beschriebenen Verbindungen liegen für die B- und R-Lumineszenz zwischen 3 und 50 µsec. Ein Schweratomeffekt in der Reihe Cl → Br → J wurde nicht beobachtet. Auch der Einfluß des Pyridinsubstituenten war gering.
Das Abklingverhalten soll an einigen Beispielen gezeigt werden:

2.1 An- und Abklingphase der Lebensdauerkurve der R-Lumineszenz - am Beipiel Cu_2(2,4-lut)J_2 -

Beim Cu_2(2,4-lut)J_2 kann der rot emittierende Term aus dem blau emittierenden nur bei erhöhter Temperatur (T > 110 K), also durch Zufuhr thermischer Energie besetzt werden. Zur Lumineszenzanregung wurde der Stickstoff-Laser ($\bar{\nu}_{anr}$= 29674 cm^{-1}) verwendet. Die entscheidenden Energieübertragungsprozesse laufen schon in einem Zeitraum von weniger als zwei µsec nach Eintreffen des Laserblitzes ab. Zu ihrer Messung mußte das Signal vom Photomultiplier direkt auf ein Oszilloskop gegeben werden, da Prozesse von so kurzer Dauer nicht im MCA gespeichert werden konnten. Abb. 21 gibt die gefundene An- und Abklingphase wieder.

Der Kurvenverlauf zeigt an, daß die Besetzung des R-Terms eine Folgereaktion der Besetzung des B-Terms ist. Mit steigender Temperatur verkürzt sich die Zeit,

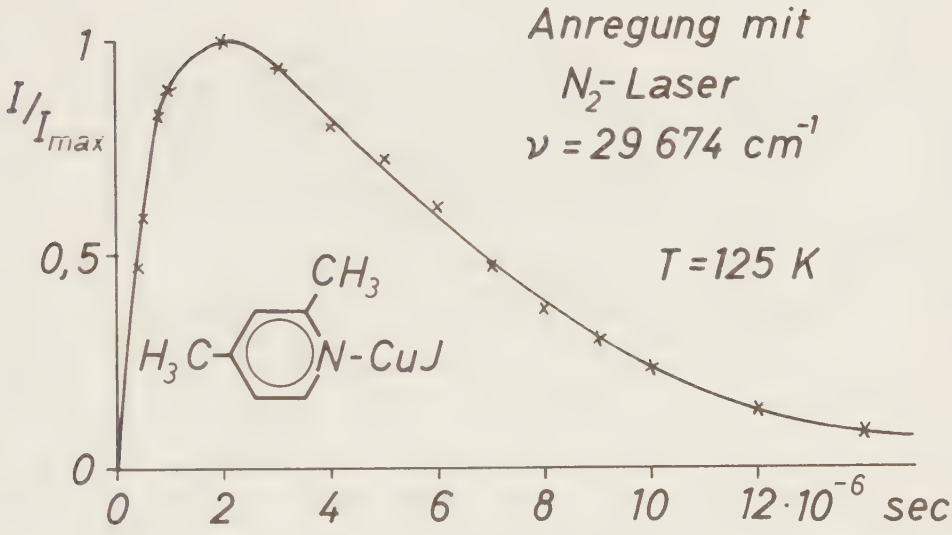


Abb. 21 Intensitäts-Zeit-Kurve der R-Bande von $Cu_2(2,4\text{-lut})J_2$

die zum Erreichen des Maximums notwendig ist. Bei T = 143 K ist das Maximum schon nach 1,2 µsec erreicht.

2.2 Lumineszenzabklingzeiten angeregter R- und B-Zustände in Abhängigkeit von der Temperatur

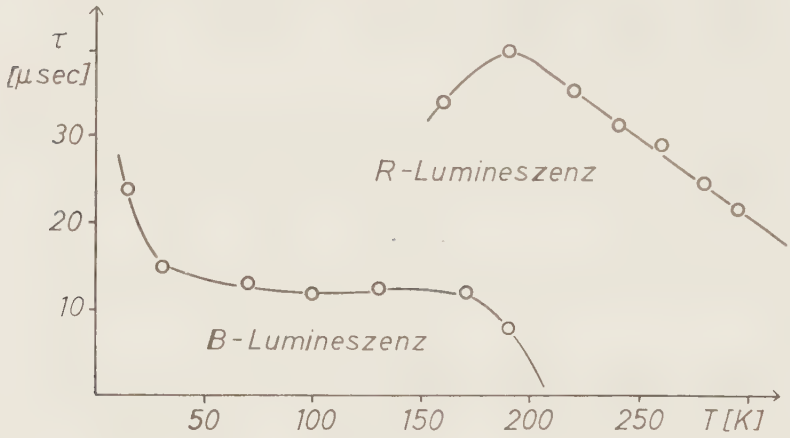
T [K]	τ_B [µsec]	τ_R [µsec]
15	23.8	-
30	14.8	-
70	13.0	-
100	11.7	-
130	12.5	-
160	11.8	33.9
190	8.1	40.1
220	<3	35.3
240	-	32.2
260	-	29.0
280	-	24.5
295	-	21.4

Tab. 13 τ_R, τ_B [µsec], in Abhängigkeit von T [K]

Als Beispiel sind in Tab. 13 und Abb. 22 die τ-Werte von Cu(4-pic)Cl aufgeführt. Für die R-Emission wurde nur der exponentielle Abfall registriert, da mit dem MCA Vorgänge < 5 µsec nicht gemessen werden können.
Die τ_RWerte steigen zunächst mit dem Erscheinen

der R-Bande an und fallen dann etwa linear mit steigender Temperatur ab. Die τ_B-Werte sinken zwischen 15 und 50 K auf ca. die Hälfte ab, bleiben im Bereich des Umwandlungsintervalls etwa konstant und gehen oberhalb 220 K, mit der B-Bande, gegen null.

Abb.22 τ/T-Diagramm [µsec/K] von Cu(4-pic)J



2.3 Der Einfluß des Halogens

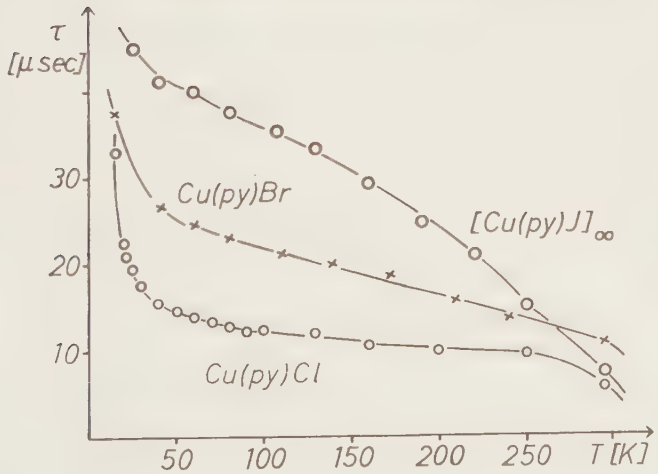
Die graphische Darstellung Abb. 23 gibt die Abklingzeiten der Verbindungen $[Cu(py)]_\infty$, Cu(py)Br und Cu(py)Cl als τ/T-Diagramme wieder. Die τ-Werte nehmen von 15 - 50 K sehr rasch ab, darüber verringern sie sich annähernd linear mit steigender Temperatur. Sie liegen in der Jod-Verbindung am höchsten, gefolgt von Cu(py)Br und Cu(py)Cl. In derselben Reihenfolge sinken auch ihre Anregungs- und Lumineszenzfrequenzen. Für die Cu(4-acpy)X-Verbindungen wurden die kürzesten τ-Werte aller untersuchten Substanzen gemessen ($\bar{\nu}_{anr}$ = 19435 cm^{-1}, Ar-Laser). Sie nehmen, wie die Anregungs- und Lumineszenzfrequenzen, in der Reihe J → Br → Cl

ab. Die Abklingzeiten $\tau < 3$ µsec wurden aus der exponentiellen Abklingkurve am Oszilloskop abgeschätzt.

Tab. 14 Abklingzeiten τ in Abhängigkeit von der Temperatur für die Verbindungen Cu(4-acpy)X

T [K]	τ [µsec]		
	X = J	X = Br	X = Cl
10	13,8	8,6	< 3
40	9,9	-	-
>100	< 3	< 3	< 3

Abb.23 τ/T - Diagramme von $[Cu(py)J]_\infty$, Cu(py)Br und Cu(py)Cl.
Die Lumineszenz entspricht der B-Emission der lumineszenzthermochromen Verbindungen.



VII. AUSWERTUNG UND DISKUSSION DER SPEKTROSKOPISCHEN MESSERGEBNISSE

1. Abschätzung von Oszillatorenstärken f und Extinktionskoeffizienten ε

Die Oszillatorenstärken f der Energieübertragungsprozesse liegen bei allen untersuchten Verbindungen für die B-Bande (T = 15 K) in der Größenordnung von 10^{-4}, für die R-Bande (T = 15 und 295 K) in der Größenordnung von 10^{-3}. Die zugehörigen Extinktionskoeffizienten ε betragen ca. 10 - 150 [l/mol·cm].
Die Größen f und ε wurden mit Hilfe der inhärenten Lumineszenzabklingzeiten τ_o [sec] und den Halbwertsbreiten der Anregungsbanden abgeschätzt.
Es wurden folgende Näherungen gemacht:
Definitionsgemäß steht τ_o für die inhärente Abklingzeit mit der Quantenausbeute $\eta = 1$, d.h. es werden außer der Strahlungsemission keine weiteren Desaktivierungsprozesse zugelassen. Die gemessene Abklingzeit τ wurde aufgrund der hohen Lumineszenzintensitäten der Testsubstanzen anstelle von τ_o eingesetzt.

Die verwendeten Gleichungen (s.u.) gelten für Absorptionsbanden. Da jedoch für die untersuchten Komplexe keine Anregungsbanden, sondern eher "Kanten" gefunden wurden, konnten für die Wellenzahlen $\bar{\nu}$ ihrer Maxima sowie ihre Halbwertsbreiten $\Delta\bar{\nu}$ nur ungefähre Werte eingesetzt werden.
Der Brechungsindex der Testsubstanzen ist nicht bekannt; er wird jedoch > 1 sein.

Für die Abschätzung von f und ε wurden folgende Gleichungen berücksichtigt:
Ein Elektronenübergang ist nur möglich, wenn das Integral des Übergangsmoments R zwischen Grund(g)- und Anregungszustand(a)

$$R_{ga} = \langle \Psi_g | R | \Psi_a \rangle \qquad I \quad *)$$

einen von null verschiedenen Wert annimmt.
Die Oszillatorenstärke bzw. die Übergangshäufigkeit ist dann proportional $|R_{ga}|^2$,

$$f_{ga} = \left[\frac{8\pi^2 c\, m}{3\, h\, e^2}\right] |R_{ga}|^2 \qquad \text{II}\ ^{*)}$$

und proportional dem Integral über die betreffende Absorptionsbande für den Übergang $\Psi_g \rightarrow \Psi_a$ in einem $\epsilon/\bar{\nu}$ - Diagramm:

$$f_{ga} = 4{,}32 \cdot 10^{-9} \int \epsilon\, d\bar{\nu} \qquad \text{III}\ ^{*)}.$$

Die Verknüpfung des Extinktionskoeffizienten ϵ mit der inhärenten Abklingdauer τ_o des angeregten Zustands leistet Gleichung IV nach STRICKLER und BERG, vereinfacht:

$$\frac{1}{\tau_o} = 2{,}880 \cdot 10^{-9} \cdot n^2 \cdot \bar{\nu}^2 \cdot \frac{G_g}{G_a} \int \epsilon\, d\bar{\nu} \qquad \text{IV}\ ^{*)}.$$

Die experimentellen τ-Werte wurden in Gleichung IV, und der für $\int \epsilon\, d\bar{\nu}$ erhaltene Wert zur Berechnung von f in Gleichung III eingesetzt.
Beim Vorliegen symmetrischer Absorptionsbanden gilt für ϵ näherungsweise

$$\int \epsilon\, d\bar{\nu} \approx \epsilon_{max} \cdot \Delta\bar{\nu} \qquad \text{V}\ ^{*)}$$

und daraus für die Berechnung von ϵ:

$$\epsilon_{max} \approx \frac{f_{ga}}{4{,}32 \cdot 10^{-9} \cdot \Delta\bar{\nu}} \qquad \text{VI}\ ^{*)}.$$

---

*) Es bedeuten:

R_{ga} : Übergangsmoment zwischen zwei Energiezuständen

Ψ_g, Ψ_a: Gesamtwellenfunktionen des Elektronensystems im Grund- und Anregungszustand

f_{ga} : Oszillatorenstärke für den Übergang $\Psi_g \rightarrow \Psi_a$

m : Elektronenmasse
e : Elektronenladung
c : Lichtgeschwindigkeit
h : Plancksches Wirkungsquant
$\int \varepsilon \, d\bar{\nu}$: Absorptionsbandenfläche in einem $\varepsilon/\bar{\nu}$ - Diagramm
τ_o : Inhärente Lebensdauer des Anregungszustandes
n : Brechungsindex des Testmediums
G_g, G_a : Entartungsgrad des Grund- und Anregungszustandes
$\bar{\nu}$: mittlere spektrale Lage der fraglichen Lumineszenzbande [cm^{-1}]
$\Delta\bar{\nu}$: Halbwertsbreite der Absorptionsbande [cm^{-1}].

2. Vorgehen bei der Zuordnung der emittierenden Terme

In den lumineszenzthermochromen Komplexen der allgemeinen Formel $Cu_x(Base)X_x$ müssen zwei emissionsfähige Terme vorliegen, entsprechend der R- und B-Lumineszenz. Der B - Term wird direkt durch Strahlungsenergie aus dem Grundzustand besetzt, der R-Term ist nur unter Zufuhr thermischer Energie aus dem B-Term besetzbar, wie aus An- und Abklingphase der Lebensdauerkurve ersichtlich ist. Eine Ausnahme hiervon machen $[Cu(py)J]_4$ und Cu(3-pic)J, bei denen die R-Lumineszenz durch energiereiche Einstrahlung auch bei Tieftemperatur ausgelöst werden kann. Für die Zuordnung möglicher emittierender Terme geht man von der Verknüpfung der Atome aus.
Da ist einmal die tetramere Clusterstruktur, die für $[Cu(py)J]_4$ bewiesen ist und für Cu(3-pic)J aufgrund des sehr verwandten spektroskopischen Verhaltens und der mikroskopischen Ähnlichkeit der Kristalle eben-

falls angenommen wird. Eine Aneinanderlagerung tetramerer Cluster nach dem Vorbild des $[Cu(py)J]_4$ scheint für die 3-Picolin-Verbindung auch deshalb gegeben, weil die Abstände der Wasserstoffatome in 3-Stellung des Aromaten zum nächstgelegenen Atom eines Nachbarclusters im Durchschnitt um ca. 100 pm größer sind als die der H-Atome in den übrigen Positionen. Daher verursacht eine Methylgruppe dort die geringste sterische Hinderung (vgl. hierzu den Stereo-Plot der Elementarzelle von $[Cu(py)J]_4$, Abb. 8).
Die Leiterstruktur, die für $[Cu(py)J]_\infty$ röntgenographisch bestimmt wurde und für die übrigen, nicht lumineszenzthermochromen, nadelförmigen 1:1-Verbindungen als wahrscheinlich angenommen wird, ist eine weitere Möglichkeit.
Schließlich gibt es die noch unbekannte Struktur lumineszenzthermochromer Komplexe der Stöchiometrie 2:1.

Als eine sehr wichtige Erkenntnis muß die Tatsache gewertet werden, daß trotz der tiefgreifenden Änderung der Molekülgeometrie zwischen "Kuban"- und "Leiter"-struktur die B-Bande beiden Strukturen eigen ist, und daß ihre spektrale Lage (vgl. Abb. 12) nur geringfügige Abweichungen aufweist. Das bedeutet, daß eventuelle Elektronenübergänge zwischen Tetrameren oder Ketten untereinander, ausgeschlossen werden können - zumindest was die B-Bande betrifft.
Eine weitere Eingrenzung wird durch das Wegfallen von (n,π^*)-Übergängen in der aromatischen Base gegeben, da die n(N)-Elektronen σ-bindend und energetisch sehr tiefliegend geworden sind.
Unwahrscheinlich sind auch (π,π^*)-Übergänge im Aromaten: Einerseits werden die Anregungsenergien von R- und B-Bande vom Halogen beeinflußt, andererseits müßte sich bei den Lebensdauern der sog. Schweratomeffekt bemerkbar machen [67,68], der die τ-Werte beim Übergang vom Jod zum Chlor um 1-2 Zehnerpotenzen

verlängert. Dies ist nicht eingetreten. Vgl. hierzu [10]: Die CuJ-Chinolin-Verbindung weist bei Tieftemperatur eine $\pi^*\pi$-Lumineszenz auf, die bei Raumtemperatur wegen der veränderten energetischen Lage emittierender Terme zueinander, nicht gefunden wurde.

Man kann nun die zu diskutierenden Elektronenübergänge auf folgende Möglichkeiten beschränken: Übergänge innerhalb der Cu-Orbitale, Charge-Transfer-Übergänge Cu → Base, X → Cu oder eine Elektronenverschiebung entlang der Base → Cu → X -Molekülachse, wie sie aus Molekülverbindungen Py·J_2 und Py·JCl bekannt ist.

2.1 Zuordnung der blauen Lumineszenz

Bei der blauen Lumineszenz handelt es sich um einen CT-Übergang und die Umkehrung der Elektronenübertragung aus dem höchsten besetzten Kupfer-3d-Orbital in das niedrigste antibindende π^*-Orbital des aromatischen Liganden: $^1A_1(d^{10}) \rightarrow {}^{1,3}CT(d^9\pi^*)$.

Der Anregungszustand wird mit $^{1,3}CT$ bezeichnet, da Singulett und Triplett bei CT-Übergängen durch die Ladungstrennung energetisch sehr dicht beieinander liegen.

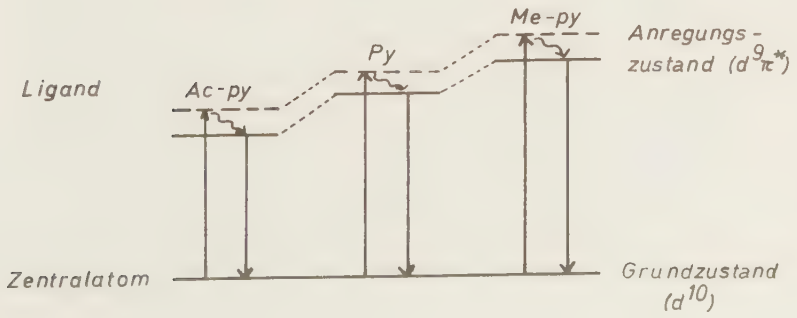
a) Die B-Lumineszenz tritt nur in Komplexen mit aromatischen Liganden auf.
b) Die Emissionsbande ist strukturiert; die Abstände zwischen den relativen Maxima betragen 1000-1200 cm^{-1}, und die Bandenstruktur wird deshalb einer -C-C-Gerüstschwingung zugeordnet [69].

2.1.1 Einfluß des Stickstoff-Liganden auf die Lage der B-Bande

Verändert man die Elektronenaffinität im Akzeptor-Aromaten durch Substitution, so ändern sich die betreffenden Anregungsenergien entsprechend. Methylsubstituenten gelten als elektronenziehend, Acetylsubstituenten als elektronenziehend bzgl. des aromatischen Systems.

Ein an Elektronen verarmter Aromat wird aber ein besserer Elektronen-Akzeptor sein als ein elektronenreicherer. Die Tieftemperaturspektren bestätigen dies.
Zur gleichen Problematik wurden auch Untersuchungen an $W(CO)_5X$ (X = substituiertes Pyridin) durchgeführt [70]: Für Pyridin selbst liegen die Ligandenfeld-Energien unter den CT-Energien; werden stark elektronenziehende Substituenten eingeführt, so liegt der CT-Term unterhalb des tiefsten LF-Terms.
Für eine genauere Energie-Betrachtung ist neben der Natur des Substituenten auch seine Position am Ring von Bedeutung. So lassen sich von den beiden isomeren Acetylpyridinen jeweils vier mesomere Grenzstrukturen formulieren, bei denen positive Partialladungen in den beiden ortho- und in der para- Stellung zum Substituenten auftreten. Das heißt, daß nur dem 4-acpy eine Grenzstruktur zukommt, in der der Stickstoff eine positive Ladung trägt. Da die Elektronenübertragung in den Aromaten hinein aber über das N-Atom verläuft, ist die notwendige Anregungsenergie im Falle seiner Positivierung natürlich geringer. Für Methylsubstituenten gilt sinngemäß dasselbe.

Abb. 24 Schematische Darstellung des Substituenteneinflusses auf die Anregungs- und Emissionsfrequenzen, gültig für nicht lum.th.chrome Verbindungen mit aromatischen Liganden und für lum.th.chrome Verbindungen bei T = 15 K. Die Lage des d*-Orbitals bleibt durch Aromatensubstitution in guter Näherung unverändert.



Die Stokes-shift beträgt in allen Fällen ca. 3000-5000 cm^{-1}, was auf eine gleichsinnige Verschiebung von Anregungs- und Emissionsenergien zurückzuführen ist. Sie resultiert aus einer geringfügigen Kontraktion des Kupfers beim Übergang ($d^{10} \rightarrow d^{9}\pi^*$) und einer Verkürzung der Cu-N- und Cu-X- Bindungsabstände.

2.1.2 Einfluß des Halogens auf die Lage der B-Bande

In der Reihe Cl →Br →J steigen - bei gleichbleibender Base - die Anregungsenergien. Da in dieser Richtung die Elektronegativitäten sinken [71], wäre die umgekehrte Reihenfolge erwartet worden.
Um dieses Phänomen zu erklären, müssen sterische und elektronische Faktoren berücksichtigt werden, die mit dem Austausch des Halogens einhergehen:
Wird ein d-Elektron des beispielsweise durch Jod nur schwach positiv polarisierten Kupfer(I) besonders schwer anregbar, so muß das d-Elektronensystem auf andere Weise eine energetisch begünstigte Lage einnehmen:*)

a) Durch Bildung direkter Cu-Cu-Bindungen (vgl. Kap. IV.1), die sich in einer Verkürzung der Cu..Cu-Abstände äußern, und zwar sowohl in der "Kuban"-, als auch in der "Step"-Struktur [16,18,31,32,34]. Voraussetzung dafür ist das erwähnte Mischen von 3d-, 4s- und 4p-Bahnfunktionen.

b) In der Reihe J → Br → Cl werden die Cu-X- σ-Bindungsanteile stabiler. In dem Maß, in dem die bindenden Cu-X-MO's stabilisiert werden, werden die antibindenden MO's destabilisiert. Da die bindenden Anteile stärker dem Halogen, und die antibindenden dem Metall angehören, wird die Abtrennung eines Elektrons aus dem höchsten besetzten antibindenden Orbital erleichtert. Vgl. hierzu das Schema in Abb. 25.

) Die Lage des π-Orbitals bleibt in ihrer Energie unverändert.

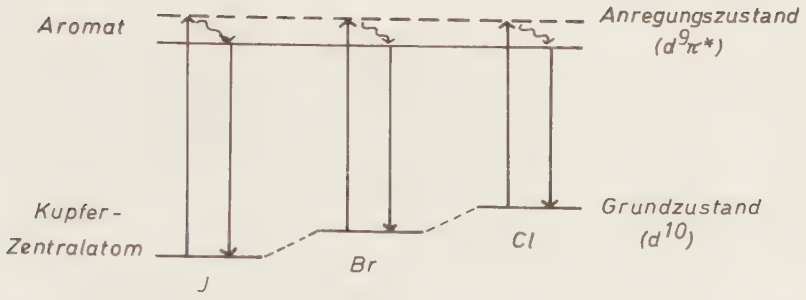


Abb. 25 Schematische Darstellung der von Jod nach Chlor abnehmenden Charge-Transfer-Energien

c) Sterische Effekte erklären ebenfalls die Steigerung der Anregungsenergien in der genannten Reihenfolge der Halogene:
Man legt das Kupferatom in den Ursprung eines kartesischen Koordinatensystems und orientiert die Cu-N-Kernverbindungslinie in Richtung der z-Achse.

In Komplexen mit (CuCl)-Gerüst mit Cl-Cu-Cl-Winkeln von näherungsweise 90° liegt die Richtung der Cu-Cl-Bindung fast genau in Richtung der größten Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit der d_{xz}- bzw. d_{yz}-Orbitale. Sie werden also stark σ-antibindend und damit wiederum destabilisiert und durch energieärmere Strahlung anregbar.
In den J-Komplexen sind sie, bedingt durch die tetraedrische Koordination des Kupfers weniger σ- und mehr π-antibindend.

d) In der Reihe J → Br → Cl werden sinkende Cu-N-Bindungsabstände gefunden. Je kürzer aber der Abstand, desto stärker wird das zum Stickstoff weisende Cu-$3d_{z^2}$-Orbital durch σ-Antibindung mit den n-Donor-Elektronen destabilisiert. Außerdem erleichtert eine stärkere Überlappung symmetriegeeigneter d_{xz}- oder d_{yz}-Orbitale mit den π*-Orbitalen des

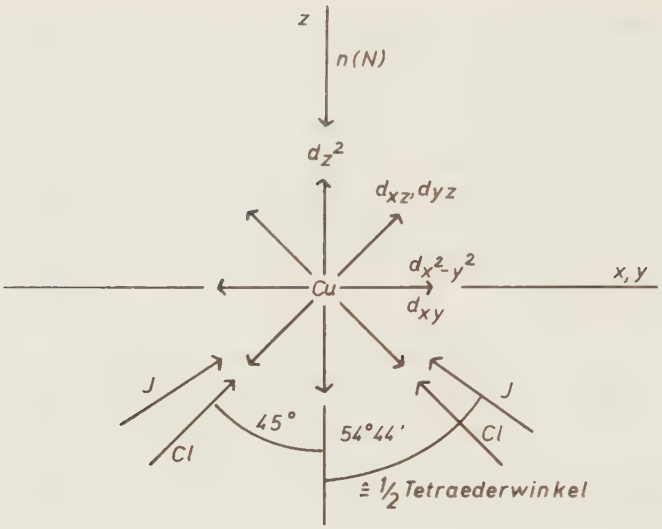


Abb.26 Sterische Anordnung der Cu-3d-Orbitale zu den σ-Donor-Orbitalen des N- und der X-Liganden

Aromaten - die erwähnte Rückbindung - den d → π*-Elektronenübergang.

2.2 Zuordnung der roten bzw. gelben Lumineszenz (R-Bande)

Die langwellige R-Lumineszenz wird einem $^1A_1(d^{10}) \leftarrow {}^3T_2(d^9s^1)$ - Elektronenübergang im Kupfer-Zentralatom zugeordnet. Dies geschieht mit folgender Argumentation:

a) Ihr Auftreten ist nicht an ein aromatisches π-Elektronensystem gebunden, sondern wird auch in $(CuJ)_4$-Clustern mit aliphatischen Liganden beobachtet [45,46].

b) Die R-Anregungsenergie liegt mit ~30000 cm^{-1} zwischen den Energien für $(d^{10} \rightarrow d^9s^1)$- Übergänge im freien Cu(I) mit ~23000 cm^{-1}, und dem im oktaedrisch

koordinierten, mit > 39000 cm^{-1}.

c) Unter dem Einfluß des näherungsweise tetraedrischen Ligandenfeldes spalten die energieärmsten Anregungszustände $^3D(d^9s^1)$ und $^1D(d^9s^1)$ des Kupfers in mehrere Terme auf. Der Abschätzung der zu erwartenden Aufspaltung legt man die D_q-Werte des oktaedrischen Cl-Ligandenfeldes [66] zugrunde. Somit sollten, bei einer ungefähren Aufspaltung von $D_{q\ tetr} = 4/9\ D_{q\ okt}$ im tetraedrischen Feld Termdifferenzen von ca. 1800 - 2200 cm^{-1} gemessen werden. Jod ist zwar ein etwas schwächer aufspaltender Ligand als Chlor, doch wird dieser Effekt durch das in der spektrochemischen Reihe weiter rechts stehende Pyridin wieder ausgeglichen.
Tatsächlich beobachtet man in Absorption bei direkter Besetzung der gelb emittierenden Terme (Abb. 13a und 13b) eine Strukturierung der Anregungsspektren. Ihre relativen Maxima haben die erwarteten Abstände voneinander. Bei einer indirekten Anregung der R-Lumineszenz aus dem B-Term wird die Strukturierung durch thermische Schwingungen verwischt.

d) Aufgrund der relativ langen Abklingzeit von einigen 10^{-5} sec und der Oszillatorenstärken f von ~10^{-3} bis 10^{-4} ist der Übergang sicher nicht voll erlaubt. Da nur das energieärmste Triplett als (metastabiler?) emittierender Term angesehen wird, sind die Lumineszenzbanden, auch bei tiefer Temperatur, nicht strukturiert.

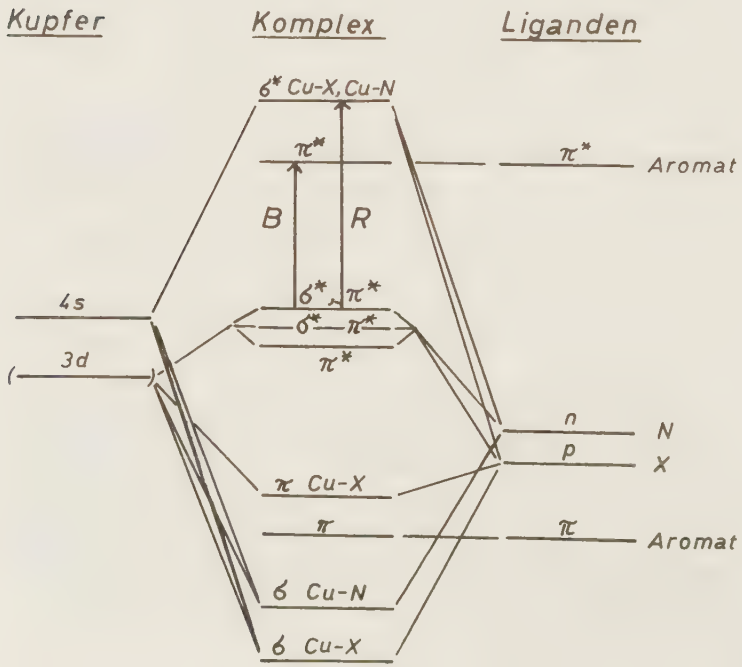
2.2.1 Einflüsse der Liganden auf den R-Übergang

Mit der $(d^{10} \rightarrow d^9s^1)$-Anregung geht eine Expansion der Kupfer(I)-Elektronenhülle einher. Das ist gleichbedeutend mit einer Verschiebung negativer Ladung zu den Liganden hin, und wird daher umso weniger Energie erfordern, je höher die Elektronegativität derselben ist. Sind die d-Orbitale des Kupfers zusätzlich durch σ-antibindende Orbitale in der Reihe

J < Br < Cl destabilisiert (vgl. Diskussion der CT-Energien), verringert dies die Anregungs- und Aktivierungsenergien (vgl. Kap. 3.2) im gleichen Sinn. Dies wird durch das Experiment bestätigt.
Was den Einfluß der Base betrifft, wirken sich elektronenschiebende Substituenten ebenfalls erhöhend auf die genannten Energiebeträge aus, jedoch ist dieser Effekt erwartungsgemäß geringer (vgl. Tab. 9+10).

Angenommen, es handelte sich bei der R-Anregung um einen X → Cu- CT-Übergang, so müßten die Anregungsenergien in umgekehrter Reihenfolge der Halogene abnehmen. Ein Beispiel für einen solchen Fall sind die X → Hg- CT-Übergänge: HgJ_4^{2-} mit 31000 cm^{-1}, $HgBr_4^{2-}$ mit 40000 cm^{-1} und $HgCl_4^{2-}$ mit 43000 cm^{-1} [72].

Abb. 27 MO-Schema von Kupfer- und Ligandenorbitalen, einschl. der diskutierten R- und B-Absorptionsübergänge für C_{3V}-Symmetrie



3. Modell zur Lumineszenzumwandlung

3.1 Energetische Verknüpfung von B- und R-Lumineszenz

Die experimentell gefundene Energielücke von maximal 13000 cm^{-1} zwischen R-Anregung und R-Lumineszenz legt die Annahme thermisch bzw. durch energiereiche Strahlung ausgelöster Kernbewegungen und eine Umordnung

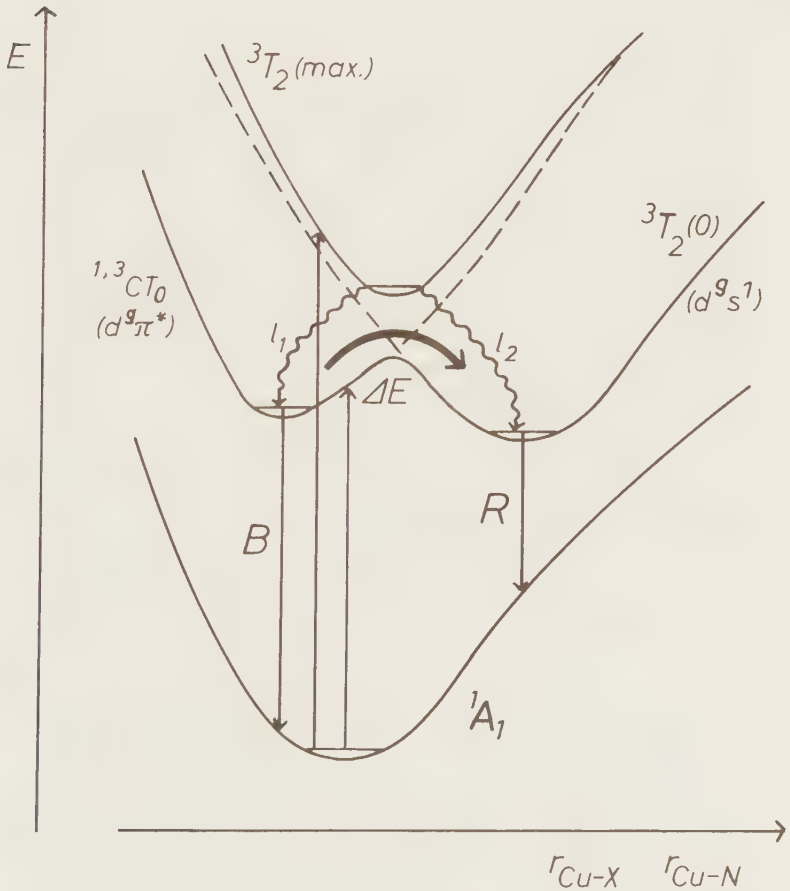


Abb.28 Potentialkurvendiagramm für B- und R- Elektronenübergänge und ihre Wechselwirkung

der Molekülbausteine im angeregten Zustand nahe. Die beobachteten Elektronenübergänge sind aus dem Potentialkurvendiagramm, Abb. 28, ersichtlich.
Vom Grundzustand $^1A_1$ können die Potentialkurven der Terme $^{1,3}CT$ und $^3T_{2(max)}$ bzw. dessen Spaltterme durch entsprechende Einstrahlungsfrequenzen besetzt werden. Welche Wege werden bei der Desaktivierung eingeschlagen?

a) T = 15 K:

- $[Cu(py)J]_4$ und Cu(3-pic)J

  Die rücktreibenden und der geometrischen Verzerrung entgegenwirkenden Gitterkräfte werden erst bei starken Abstandsänderungen wirksam. Die Verzerrung beruht u. U. auf einem dynamischen Jahn-Teller-Effekt. Die Potentialkurve des Anregungszustands besitzt zwei relative Minima, die beide mit vergleichbarer Wahrscheinlichkeit - $l_1 \approx l_2$ - vom $^3T_{2(max)}$-Term aus strahlungslos erreicht werden können. Als Folge treten B- und R- Lumineszenz nebeneinander auf.

  Wird durch niederfrequente Einstrahlung nur der CT-Term besetzt, so ist der Energieinhalt des Systems zu gering, um die Barriere ΔE zu überwinden, und man beobachtet nur blaue Lumineszenz.

- In den lumineszenzthermochromen 2:1-Verbindungen sind Verlauf, relative Lage und damit auch die Wechselwirkungen der CT- und $^3T_{2(0)}$-Potentialkurven derartig, daß im Anregungszustand zwar zwei relative Minima ($E<0$), Abb. 29, vorhanden sind, jedoch von $^3T_{2(max)}$ aus nur der CT-Term strahlungslos erreicht werden kann: $l_1 \gg l_2$. Das bedeutet, daß unabhängig von der Einstrahlungsfrequenz nur die B-Bande beobachtet wird. Die Barriere ΔE kann wegen zu geringer bzw. nicht eingetretener Besetzung höherer CT-Schwingungsniveaus nicht überwunden werden.

b) T=295 K: Höhere Schwingungsniveaus des Grund- und Anregungszustands sind in hinreichendem Maß besetzt, so daß der Übergang $CT \rightarrow {}^3T_{2(0)}$ und das Einnehmen der Gleichgewichtsgeometrie mit anschl. R-Emission nach $^1A_1$ wesentlich

c) T = 15 und 295 K:
In den leiterartigen, nicht thermochromen Kettenmolekülen herrschen starke, rücktreibende Gitterkräfte. Es sei auf die Schwierigkeit einer Drehung der parallel liegenden Ringebenen der Aromaten gegeneinander und die erwähnten niedrigeren thermischen Vibrationsparameter der "step"- gegenüber der "kuban"-Struktur hingewiesen. Die Potentialkurve des Anregungszustands weist nur ein Minimum auf, entsprechend CT_0. Der $^3T_{2(0)}$-Term kommt nie unter den CT_0-Term zu liegen, und es gibt keine relativ stabile Anregungsgeometrie, in der der $^3T_2$-Term lumineszenzfähig wird.

3.2 Bestimmung der Aktivierungsenergien ΔE für die Lumineszenzumwandlung

Die Lumineszenzumwandlung erstreckt sich unter Zufuhr thermischer Energie über ein bestimmtes Temperaturintervall (vgl. Abb. 18). Zur Aufnahme ihrer Kinetik wurde die "Reaktion", deren Gleichgewicht sich für jede Temperatur innerhalb von ~ 10^{-5} sec einstellt, auf mehreren, diskreten Temperaturstufen festgehalten und die "Produktanteile" bestimmt, die hier in den relativen Intensitäten von R- und B-Bande bestehen. Nach folgendem kinetischem Modell werden die Farbänderungen auf die erwähnte Energieübertragung zwischen mehreren Termsystemen zurückgeführt und durch drei Geschwindigkeitskonstanten erfaßt:

a) Bei T = 15 K (nur B-Bande vorhanden) gilt:

$$\frac{dB^*}{dt} = -k_1 \cdot B^* \qquad k_1 \gg k_2$$

b) Im Bereich des Umwandlungsintervalls wird in den mit $CT_{max}(d^9\pi^*)$ bezeichneten Term angeregt. Aus den kinetischen Messungen können die Aktivierungsenergien ΔE bestimmt werden, die zum Erreichen der Gleichgewichtsgeometrie des Anregungszustands erforderlich sind, in dem der R-emittierende $^3T_{2(0)}$-Term unter den $CT_{(0)}$-Term zu liegen kommt.
Die strahlungslose Konversion nach $CT_{(0,B)}$ mit anschließender Emission nach $^1A_1$ und die Umwandlung nach $^3T_{2(0,B)}$ und ebenfalls anschließende Emission

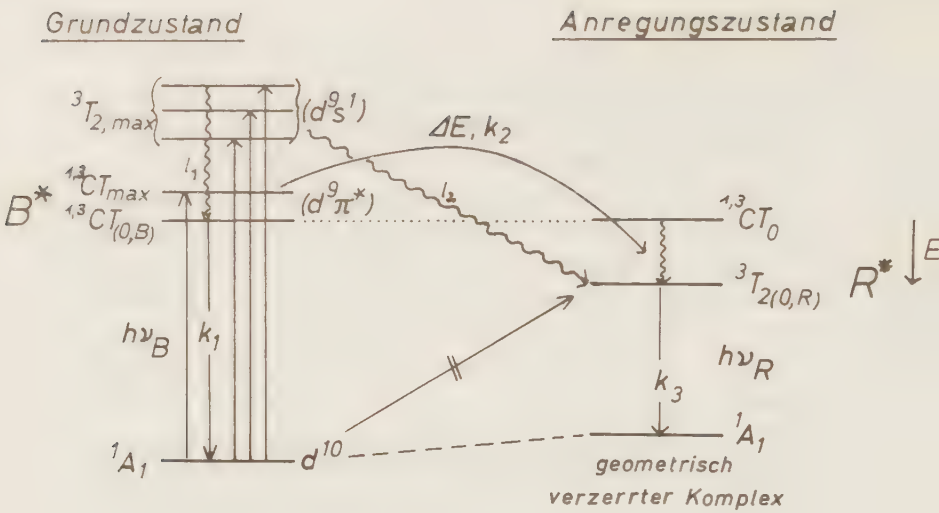


Abb. 29 Termdiagramm für die Gleichgewichtsgeometrie des Grund- und Anregungszustandes

nach $^1A_1$ sind Konkurrenzprozesse; R- und B-Bande treten nebeneinander auf. Es gilt:

$$-\frac{dB^*}{dt} = (k_1+k_2)B^* \quad \text{und}$$

$$\frac{dR^*}{dt} = k_2R^* - k_3R^* \qquad k_1 \approx k_2$$

c) Bei T = 295 K (nur R-Bande vorhanden) gilt:

$$-\frac{dR^*}{dt} = k_3R^* \qquad k_1 \langle\langle k_2 \text{ und } k_2 \rangle k_3$$

Die Lumineszenzquantenausbeuten sind proportional den Bandenintensitäten:

$$I_B \sim \eta_B = \frac{k_1}{k_1+k_2}$$

$$I_R \sim \eta_R = \frac{k_2}{k_1+k_2}$$

und daraus $\frac{I_R}{I_B} \sim \frac{\eta_R}{\eta_B} = \frac{k_2}{k_1}$ I

Wird für k_1 und k_3 im Umwandlungsbereich Temperaturunabhängigkeit angenommen, was bei Vernachlässigung strahlungsloser Desaktivierung und den sehr kurzen Zeiten, die für internal conversion-Prozesse benötigt werden, zutrifft, dann erhält man aus der Temperaturabhängigkeit von I_R/I_B (Gleichung I) direkt diejenige von k_2:

$$\frac{I_R}{I_B} \sim k_2$$

Nach Arrhenius gilt dann für die Geschwindigkeit des B* → R*- Übergangs:

$$k_2 = A \cdot e^{-\Delta E/RT}$$

und logarithmiert: $\ln k_2 = \ln A - \frac{\Delta E}{R} \cdot \frac{1}{T}$ II

Erstellt man nach Gleichung II ein Diagramm von $\ln (I_R/I_B)$ gegen $1/T$, so erhält man eine Gerade, aus deren Steigung die B* → R*- Aktivierungsenergie errechnet werden kann. Vgl. hierzu Abb. 30 und Tab. 15

Tab. 15 Aktivierungsenergien [kJ] für die B* → R*-Lumineszenzumwandlung

Substanz Cu(Base)X	Aktivierungsenergie ΔE [kJ] X = J	X = Br	X = Cl
$[Cu(py)X]_4$	$9.73 \pm 4.6 \cdot 10^{-2}$		
Cu(3-pic)X	13.24		
$Cu_2(2\text{-pic})X_2$	16.06	$12.95 \pm 1.9 \cdot 10^{-2}$	
$Cu_2(2.4\text{-lut})X_2$	$19.06 \pm 2.6 \cdot 10^{-2}$		
$Cu_2(2.6\text{-lut})X_2$	19.23	$15.98 \pm 1.8 \cdot 10^{-2}$	
$Cu_2(3.4\text{-lut})X_2$	$24.00 \pm 8.0 \cdot 10^{-2}$		
$Cu_x(4\text{-pic})X_x$			$32.9 \pm 3.1 \cdot 10^{-2}$

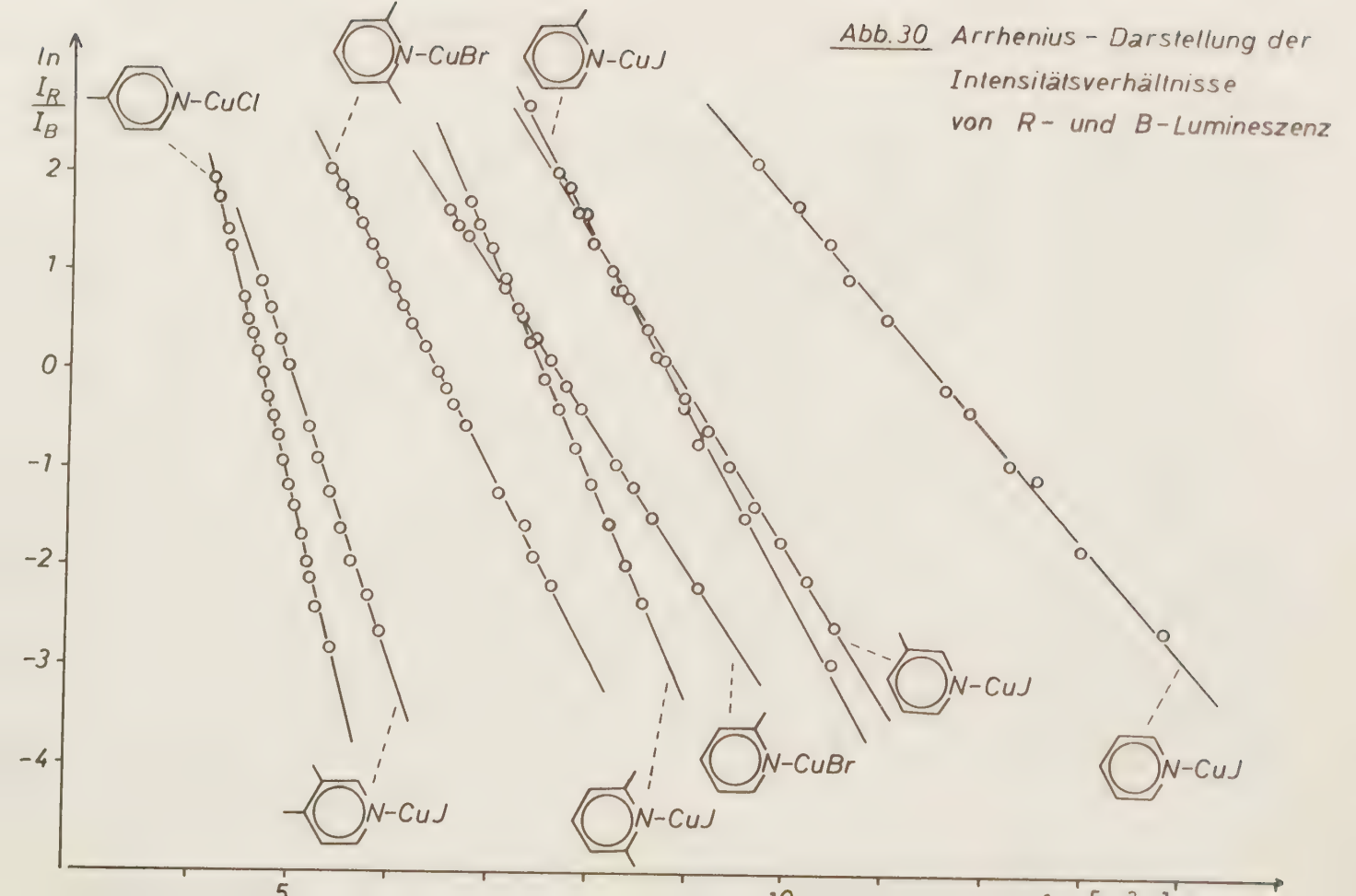


Abb. 30 Arrhenius - Darstellung der Intensitätsverhältnisse von R- und B-Lumineszenz

Sinkende Aktivierungsenergien werden beim Übergang von Jod- zu Bromkomplexen mit derselben Base beobachtet. Das ist gleichbedeutend mit einer energieärmeren Anregung des R-Terms und steht in Übereinstimmung mit den für die R-Lumineszenz gemessenen, in derselben Richtung abnehmenden Anregungsfrequenzen (Abb. 17).

Läßt man dagegen das Halogen unverändert, so steigt ΔE mit der Anzahl elektronenschiebender Substituenten am Aromaten. Wie die Tieftemperaturspektren zeigen, erhöht dies die Anregungsfrequenz für die B-Emission.

Mit der Anzahl der Substituenten nimmt aber auch die Beweglichkeit der Molekule gegeneinander ab, die Potentialkurven der $^{1,3}CT_0$- und $^3T_{2(0)}$- Anregungsterme werden infolge gestiegener Gitterkräfte steiler, und damit die Energiebarriere ΔE höher. Der Betrag an thermischer Energie, der nun notwendig ist, um in den Bereich der Lumineszenzumwandlung mit $k_1 \approx k_2$ zu gelangen, d.h. hinreichend hohe Schwingungsniveaus zu besetzen, ist $E \geq E_{CT} + \Delta E$ und steigt so mit ΔE an.

VIII. EXPERIMENTELLES

1. Darstellung der Untersuchungssubstanzen

1.1 Ausgangsverbindungen

1.1.1 Kupferhalogenide

a) Kupfer(I)-jodid, Fa. Merck. Das Präparat wurde keiner besonderen Reinigung unterworfen. Teilweise wurde Cu(I)J auch durch Fällung von $CuSO_4$ mit KJ in Gegenwart eines geringen Überschusses von schwefliger Säure dargestellt [73]. Das Produkt wurde unter Argon-Atmosphäre mit absolutem Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

b) Kupfer(I)-bromid, Fa. Fluka, purum p.a. Das gelieferte Produkt war durch Cu(II)-Salze türkisgrün gefärbt. Zur Reinigung wurden zweierlei Methoden angewandt: - Das Pulver wurde mehrmals in schwefliger Säure aufgeschlämmt und abfiltriert. Schließlich konnte es als fast weißes Pulver mit absolutem Ethanol gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet werden. - Verunreinigungen von $CuBr_2$ wurden nach [74] beseitigt: Staubtrockenes $CuBr_2$- Pulver wird in ein Schlenkrohr eingebracht, dieses evakuiert, und in einen auf 210 - 230°C erhitzten Ofen gelegt. Die sofort einsetzende Brom-Abspaltung ist nach ca. 15 min abgeschlossen. Das in der Hitze blaugrüne Cu(I)Br sieht nach dem Erkalten grauweiß aus.

c) Kupfer(I)-chlorid, Fa. Merck, p.a. Das hellgrüne Produkt wurde durch mehrmaliges Aufschlämmen in SO_2- Wasser von seinen Cu(II)- Verunreinigungen befreit, mit absolutem Ethanol gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet. Als Ergebnis wurde ein reinweißes Pulver erhalten.

1.1.2 Stickstoffbasen

a) Diejenigen Basen, die für die Umsetzung mit den sauerstoffempfindlichen Bromiden und Chloriden verwendet werden sollten, wurden zuvor ca. zwei Stunden unter Schutzgasatmosphäre am Rückfluß gekocht und dann destilliert. Folgende Verbindungen wurden einer solchen Behandlung unterzogen:

Pyridin, Fa. Merck, reinst

2-Picolin (≙2-Methylpyridin), Fa. Merck, zur Synthese, 97 % GC

4-Picolin (≙4-Methylpyridin), Fa. Merck-Schuchardt, zur Synthese, 98 % GC

2,4-Lutidin (≙2.4-Dimethylpyridin), Fa. Merck, zur Synthese, 98 % GC

2,6-Lutidin, Fa. Merck, zur Synthese, 98 % GC

In Formelnamen werden die Basen mit py, pic und lut abgekürzt.

b) Durch einfache Destillation über eine Vigreuxkolonne wurden folgende Basen gereinigt:

Piperidin, Fa. Merck, p.a.

3-Acetylpyridin (≙ Methyl-3-pyridylketon), Fa. Fluka, purum, ≥ 97 % GC

4-Acetylpyridin, Fa. Fluka, purum, ≥ 97 % GC

3-Picolin, Fa. Merck-Schuchardt, zur Synthese, ≥97%,GC

3,4-Lutidin, Fa. Merck-Schuchardt, zur Synth., 98 %,GC

3,5-Lutidin, Fa. Merck-Schuchardt, zur Synth., 95 %,GC

2,4,6-Collidin (≙ 2,4,6-Trimethylpyridin), Fa. Merck-Schuchardt, zur Synth. 98 %,GC

Morpholin, Fa. Fluka, puriss. p.a.

In Formelnamen werden die Basen mit pip, acpy, coll und morph abgekürzt.

Die unter a) und b) aufgeführten, bräunlich gefärbten Ausgangsflüssigkeiten wurden durch die Destillation wasserklar.

c) Trimethylamin (NMe_3), Fa. Fluka, wasserfrei, purum, wurde direkt aus einer Gaskartouche entnommen. Ammoniak wurde ebenfalls als Gas eingesetzt.

1.1.3 Lösungsmittel und weitere Reagenzien

Acetonitril, Fa. Merck, p.a.
Ethanol, Fa. Merck,p.a.
SO_2- Gas bzw. schweflige Säure
L(+)- Ascorbinsäure, Fa. Merck, p.a.
Essigsäureethylester, Fa. Merck, p.a.

1.2 Darstellungsmethoden

1.2.1 Komplexe mit Kupfer(I)-jodid

1.2.1.1 a) $[Cu(py)J]_4$, lumineszenzthermochrom

α) Unter Kühlung mit Eis/Kochsalz wurde eine gesättigte Lösung von 0,5 g Cu(I)J in Acetonitril hergestellt und abfiltriert. Zu dieser Lösung wurde eine stöchiometrische Menge einer ebenfalls gekühlten, etwa $3x10^{-2}$molaren ethanolischen Pyridinlösung unter Rühren zugetropft, um das Auftreten einer hohen lokalen Pyridinkonzentration zu vermeiden, die unter Umständen zu Verbindungen mit erhöhtem Basengehalt führen kann [75]. Das dabei ausfallende weiße Kristallpulver wurde abgenutscht und erst im Stickstoffstrom,dann im Vakuumexsikkator getrocknet.

β) 0,5 g Cu(I)J wurden in Acetonitril von Raumtemperatur gelöst und mit einer Spatelspitze L(+)-Ascorbinsäure versetzt, um einer Oxidation vorzubeugen. Unter Rühren wurden ca. 0,3 g KJ hinzugefügt, bis die Lösung nahezu farblos war. Die beim Zutropfen von 0,4 ml Pyridin beginnende Fällung von $[Cu(py)J]_4$ wurde durch Zugabe von ca. 10 ml vollentsalzten Wassers vervollständigt. Das weiße Produkt wurde abfiltriert, mit weiterem Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet [3].

b) $[Cu(py)J]_\infty$, nur blaue Lumineszenz

Alle Geräte und Lösungsmittel wurden im Wasserbad auf ca. 60°C vorgewärmt. Ansonsten wurde die Darstellung analog 1.2.1.1a)α) durchgeführt und die Fällung der weißen, nadelförmigen Kristalle in der Hitze vervollständigt.

1.2.1.2 $Cu_2(2\text{-pic})J_2$ und Cu(2-pic)J
$Cu_2(2,6\text{-lut})J_2$ und Cu(2,6-lut)J
$Cu_2(2,4\text{-lut})J_2$ und Cu(2,4-lut)J
$Cu_2(3,4\text{-lut})J_2$ und Cu(3,4-lut)J

Aus den Komponenten Kupfer(I)-jodid und der betreffenden Stickstoffbase konnten je zwei weiße Verbindungen dargestellt werden, die sich sowohl in der Stöchiometrie, als auch in ihrem Lumineszenzverhalten unterschieden. Die mikroskopische Gestalt ist jedoch in beiden Fällen die feiner Nadeln.

a) Die lumineszenzthermochromen Formen kristallisieren im Verhältnis CuJ:Base = 2:1 (vgl. Analysenergebnisse). Ihre Struktur ist noch unbekannt [76].
Kupfer(I)-jodid wurde in Acetonitril gelöst, auf ca. 70°C erwärmt und mit einer ebenfalls warmen ethanolischen Lösung des jeweiligen Liganden versetzt. Um einer Oxidation des Kupfers durch Luftsauerstoff vorzubeugen, wurde das Reaktionsgemisch mit SO_2 begast bzw. SO_2- Wasser hinzugefügt und auf dem Wasserbad so lange geschüttelt, bis der weiße, kristalline Niederschlag bei Betrachtung im UV-Licht eine rote Lumineszenz aufwies. Er wurde abgenutscht und im Stickstoffstrom getrocknet.
SO_2 konnte unbedenklich als Reduktionsmittel eingesetzt werden; eine Elementaranalyse stellte sicher, daß kein Schwefel in die Kristalle eingebaut wird.

b) Die nicht lumineszenzthermochromen Verbindungen der Stöchiometrie 1:1 wurden analog 1.2.1.1a)α), bei Raumtemperatur, dargestellt. Die Kristallisation begann wenige Minuten nach dem Zusammengeben der Reaktionspartner und vorsichtigem Einengen der Lösung.

Zusatzversuche:

- Umkristallisation der unter a) beschriebenen Verbindungen aus Acetonitril, dem einzigen Lösungsmittel, in dem sich die Substanzen - allerdings unter Zersetzung - lösen, führt auf die entsprechenden Ver-

bindungen der Gruppe b); Cu(I)J wird von Acetonitril so gut komplexiert, daß es in der flüssigen Phase zurückbleibt. Da aus diesem Grund auf eine Reinigung durch Umkristallisation verzichtet werden mußte, wurde darauf geachtet, daß die erste Kristallisation hinreichend langsam ablief, um saubere Produkte zu ergeben.

- Schlämmt man die Verbindungen der Gruppe b) in absolutem Ethanol auf und erwärmt einige Minuten, so werden die Stickstoffbasen teilweise aus dem Kristallverband herausgelöst, und man erhält wieder die unter a) beschriebenen Proben (siehe Analysen).

1.2.1.3 Cu(3-pic)J

Hier wurden zwei in ihrem Lumineszenzverhalten, nicht jedoch bezüglich ihrer Stöchiometrie, unterschiedliche Produkte erhalten.

a) Die Darstellung der lumineszenzthermochromen Verbindung erfolgte durch Zusammengeben gekühlter Lösungen von Cu(I)J in Acetonitril und 3-Picolin in Ethanol. Die Kristallisation wurde durch Einengen des Reaktionsgemisches ins Vakuum eingeleitet und war nach zweistündigem Stehenlassen in der Kälte abgeschlossen.

b) Die Durchführung der unter a) beschriebenen Reaktion in der Hitze führt auf ein über den gesamten untersuchten Temperaturbereich blau lumineszierendes Produkt.

1.2.1.4 Cu(4-pic)J

Sofort beim Zusammengeben der Reaktionspartner, die wie bisher beschrieben, präpariert waren, begannen feine, weiße Nadeln auszufallen. Unabhängig von der Temperatur und der Stöchiometrie der eingesetzten Komponenten, erhielt man stets dasselbe, nicht lumineszenzthermochrome Produkt [8].

1.2.1.5 Cu(3,5-lut)J

Bei der Darstellung wurde analog 1.2.1.1a)α) vorge-

gangen. Die Verbindung kristallisierte als weißes Pulver aus.

1.2.1.6 Cu(3acpy)J und Cu(4acpy)J

Zu eisgekühlten Lösungen von Cu(I)J in Acetonitril wurden ebenfalls gekühlte stöchiometrische Lösungen der betreffenden Basen in absolutem Ethanol - 3-Acetylpyridin auch pur - unter Schütteln zugegeben. Die Reaktionslösung färbt sich dabei dunkelgelb. Schon nach wenigen Minuten ist die Kristallisation der jeweils nadelförmigen, nicht lumineszenzthermochromen Produkte abgeschlossen. Ihr Aussehen ist gelb bzw. orangefarbig.

1.2.1.7 Cu(pip)J und Cu(morph)J

Nach dem üblichen Vorgehen fielen die Substanzen unabhängig von der Temperatur der Reaktionspartner als weißliche, kristalline Pulver an.

1.2.1.8 $Cu(NMe_3)J$ und $Cu(NH_3)J$

Reines Trimethylamin-Gas bzw. ein mit Ammoniak angereicherter Stickstoffstrom wurden in gekühlte Cu(I)J-Lösungen in Acetonitril eingeleitet. Dabei fiel das $Cu(NMe_3)J$ in Form feiner weißer Nadeln an, die sich an der Luft rasch wieder in ihre Komponenten zersetzten, das $Cu(NH_3)J$ als weißer bis leicht bräunlicher pulvriger Niederschlag.

1.2.2 Komplexe mit Kupfer(I)-bromid und Kupfer(I)-chlorid

1.2.2.1 Cu(py)Br und Cu(py)Cl

Die Kupfer(I)-halogenide wurden in Acetonitril gelöst. Durch Zugabe von etwas schwefliger Säure erhielt man aus den sauerstoffempfindlichen und sich rasch grün verfärbenden, wasserklare Lösungen. Im Falle des Chlorids wurde zusätzlich eine Spatelspitze Ascorbinsäure zugegeben. Die Lösungen wurden jeweils mit stöchiome-

trischen Mengen ethanolischer, ca. $3x10^{-2}$molarer Pyridinlösungen versetzt. Beim Einengen des Gemisches bildeten sich weiße, nadelförmige Kristalle, die, unter Schutzgas aufbewahrt, einige Wochen stabil blieben.

Cu(py)Cl wurde in einem zweiten Versuch vollständig in einer Schutzgasapparatur präpariert, unter Verwendung von absolutierten und Argon-gesättigten Lösungsmitteln und Reagenzien [77]. Das verwendete Argon wurde vor dem Eintritt in die Apparatur über je eine Säule mit P_2O_5 und Molekularsieb zur Trocknung und Cr(II)- Salz zur Entfernung von Sauerstoff [78] geleitet. Das minimal erreichte Vakuum in der Apparatur betrug $2\text{-}3.10^{-2}$ Torr. Im Reaktionsgemisch wuchsen innerhalb einiger Tage nadelförmige, leicht grünliche Einkristalle. Es gelang nicht, entsprechend der Jodverbindung, eine weitere, lumineszenzthermochrome Modifikation darzustellen.

1.2.2.2 Cu_2(2-pic)Br_2 und Cu(2-pic)Br

Den bisher durchgeführten Experimenten entsprechende Darstellungsversuche führten hier nicht zu einem Ergebnis. Es wurden zahlreiche unterschiedliche Methoden angewandt. Eine Auswahl und die jeweiligen Syntheseergebnisse werden hier beschrieben und sollen exemplarisch die Schwierigkeiten zeigen, die bei der Darstellung der Bromide auftraten:

a) Die Reaktionslösungen (wie beschrieben) wurden bei Raumtemperatur, zunächst getrennt, mit SO_2 begast. Nach dem Mischen und vorsichtigen Einengen am Rotationsverdampfer fiel ein reinweißes Pulver aus, mit ausschließlich blauer Lumineszenz.

b) Wird zusätzlich zur SO_2-Begasung noch Ascorbinsäure als Reduktionsmittel beigegeben, so erhält man einen weißen Niederschlag von ausschließlich zitronengelber, nur über 31000 cm^{-1} anregbarer Lumineszenz und unbekannter Zusammensetzung.

c) Durchführung der Reaktion unter Kühlung mit Eis/Kochsalz und wiederholte SO_2- Begasung während des Einengens führte auf ein einheitlich weiß aussehendes Pulver. Bei Betrachtung im UV-Licht von ca. 25000 cm^{-1} konnten jedoch dreierlei Produkte im selben Kolben anhand ihrer gelben, orangefarbenen und blauen Lumineszenz unterschieden werden (sie kristallisieren in der genannten Reihenfolge aus). Sie konnten auf mechanischem Weg, wenn auch nur unvollständig, getrennt werden. Für die spektroskopischen Untersuchungen wurde die orangefarbene Fraktion verwendet. (CuBr:Base=2:1).

d) Das Experiment wurde durchgeführt wie unter c) beschrieben. Beim Abziehen des Lösungsmittels ins Hochvakuum fiel ein weißes Pulver an, das homogenes Lumineszenzverhalten zeigte: Bei Raumtemperatur gelb, änderte sich seine Lumineszenzfarbe über orange nach blau mit sinkender Temperatur.

e) Trockenes Cu(I)Br wurde mit 2-Picolin bedampft, was zu einer hellgrün leuchtenden Verbindung führte. Anschließender Kontakt mit der Dampfphase von Acetonitril verwandelte die hellgrüne in eine bei Raumtemperatur purpurrote Lumineszenz.

Die unter d) und e) beschriebenen Präparate dienten ebenfalls für spektroskopische Untersuchungen.

1.2.2.3 $Cu_2(2,4\text{-lut})Br_2$ und Cu(2,4-lut)Br

Alle Arbeiten zur Darstellung dieser Verbindungen wurden in einer Argon-Schutzgas- Anlage*) durchgeführt. Wie beim $Cu_x(2\text{-pic})Br_x$, so fand man auch hier Produkte unterschiedlichen Lumineszenzverhaltens. Es wurden die üblichen Ausgangslösungen der Reaktionspartner verwendet.

a) Beim Arbeiten in der Kälte kristallisierte an der Wandung des Reaktionsgefäßes ein Gemisch einer orangerot leuchtenden, thermochromen und der unter b) beschriebenen, blau leuchtenden Verbindung aus. Es

*) Reinheitsgrad des verwendeten Argons: 99,99 %

gelang nicht, die thermochrome Komponente rein darzustellen. Das weiß aussehende Pulver verfärbte sich durch Einwirkung von Luftsauerstoff sehr rasch grün.

b) Beim Arbeiten in der Wärme (ca. -0°C) entstand ein weißes Pulver nadelförmiger Kristalle von ausschließlich blauer Lumineszenz, das Cu(2,4-lut)Br.

1.2.2.4 Cu_2(2,6-lut)Br_2 und Cu(2,6-lut)Br

Es traten dieselben Probleme auf wie bei der Darstellung der beiden vorangegangenen Verbindungen. Die orangefarbig leuchtende, lumineszenzthermochrome, und in diesem Zusammenhang allein interessierende Komponente wurde schließlich auf folgende Weise dargestellt: Unter Ausschluß von Acetonitril wurde fein gepulvertes Cu(I)Br mit einer stöchiometrischen Menge von 2,6-Lutidin gut vermengt. Die zunächst intensiv grüne Lumineszenz wich nach Zugabe von gekühltem, SO_2-gesättigtem Ethanol nach einigen Minuten einer homogenen orangefarbenen. Die Probe eignete sich für spektroskopische und kinetische Messungen.

1.2.2.5 Cu(4-pic)Br

Durch Zusammengeben der üblichen Reaktionslösungen bei Raumtemperatur wurden in guter Ausbeute weiße bis leicht hellgrüne, nadelförmige Kristalle erhalten, die an der Luft nur wenige Stunden stabil blieben und ausschließlich blaugrüne Lumineszenz aufwiesen.

1.2.2.6 Cu(3acpy)Br und Cu(4acpy)Br

Die farblosen Lösungen der Reaktionspartner färben sich beim Mischen braun. Nach wenigen Sekunden bzw. einigen Minuten setzte im gekühlten Gemisch die Kristallisation gelber bis gelblichgrüner Nadeln bzw. orangefarbenen Pulvers ein. Die Proben waren gegenüber Luftsauerstoff mehrere Monate lang stabil.

1.2.2.7 Cu(2-pic)Cl

Beim Einengen des, wie beschrieben erhaltenen Reaktionsgemisches, das wenig SO_2- Wasser und Ascorbinsäure enthielt, traten plötzlich an mehreren Stellen im Kolben Kristallisationskeime auf. Wenige Sekunden später war der gesamte Inhalt bis auf wenige Tropfen Flüssigkeit kristallin geworden. Der in der Wärme vollständig lösliche Niederschlag kam beim Erkalten zurück.
Die grünlich-weißen Nadeln wurden im Stickstoffstrom getrocknet und im Vakuum aufbewahrt. Sie sind sehr instabil, werden an der Luft innerhalb weniger Minuten grün und verhalten sich sehr aggressiv gegenüber dem Aluminium-Probenteller. Lumineszenzthermochromie wurde nicht beobachtet.

1.2.2.8 $Cu_x(4\text{-pic})Cl_x$

Das Reaktionsgemisch, das unter Kühlung und Schutzgas fast bis zur Trockne eingeengt werden mußte, lieferte das gewünschte weiße, stark sauerstoffempfindliche, lumineszenzthermochrome Pulver.

1.2.2.9 Cu(3acpy)Cl und Cu(4acpy)Cl

Die Darstellung erfolgte auf demselben Weg wie diejenige der entsprechenden Bromverbindungen, jedoch wurden die Produkte im Stickstoffstrom und anschließend im Vakuum getrocknet. Es handelt sich um gelbe Nadeln bzw. um orangefarbenes Pulver.

2. Analysen der Untersuchungssubstanzen

2.1 Analysenmethoden *)

2.1.1 Kupfer

Die Kupfergehalte wurden an Lösungen der Testsubstanzen in Acetonitril durch Atomabsorptions-Spektralanalyse mit einem Spektrometer der Fa. Beckmann, Modell 1248, ermittelt, bzw. mit einem Atomabsorptions-Spektrophotometer der Fa. Perkin-Elmer 300 S.

2.1.2 Chlor und Brom

Die Substanzproben wurden nach SCHÖNIGER [79] aufgeschlossen und mercurimetrisch mit $Hg(ClO_4)_2$ gegen 1,5-Diphenylcarbazon als Indikator titriert [80].

2.1.3 Jod

Nach dem Aufschluß der Probe wurde der Jodgehalt titrimetrisch nach der Methode von LEIPERT [81] bestimmt.

2.1.4 Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff

Die Elementaranalysen der Kohlenstoff- Wasserstoff- und Stickstoffgehalte waren Mikroverbrennungsanalysen mit dem ELEMENTAL-ANALYSER, Mod. 1104 der CARLO ERBA STRUMANTATIONE.

2.2 Analysenergebnisse

Die stöchiometrische Zusammensetzung der lumineszenzthermochromen Cu(I)X-Komplexe mit methylsubstituierten Pyridinbasen war zunächst unbekannt. Die gute Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Werten für ein Verhältnis CuX:Base = 2:1 rechtfertigt die Bezeichnung dieser Substanzen mit der Formel $Cu_2(B)X_2$.

*) Für die Durchführung der Analysen danke ich Herrn Dr. rer. nat. K.P. Lörcher und Herrn Wurmstich.

Substanz	% Halogen		%Kohlenstoff		% Stickstoff		% Wasserstoff		% Kupfer		spektr.
	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	Verhalten
$[Cu(py)J]_4$	47,08	47,10	22,28	21,83	5,2	5,08	1,87	1,77			LTC
$[Cu(py)J]_\infty$	47,08	47,00	22,28	21,84	5,2	5,11	1,87	1,81			B-Bande
Cu(3-pic)J a)	44,76	47,07	25,24	25,28	4,94	4,85	2,49	2,41	22,4	21,4	LTC
b)	44,76	47,15	25,24	26,88	4,94	4,64	2,49	2,54	22,4	21,4	B-Bande
$Cu_2(2\text{-pic})J_2$	53,5	52,85	15,2	15,02	2,95	2,88	1,48	1,41	26,8	26,4	LTC
$Cu_2(2,4\text{-lut})J_2$	52,00	54,31	17,23	17,17	2,87	2,84	1,86	1,64	26,04	22,96	LTC
Cu(2,4-lut)J	42,64	46,29	28,25	25,24	4,71	4,19	3,05	2,68	21,35	21,44	B-Bande
$Cu_2(2,6\text{-lut})J_2$	52,00	53,49	17,23	15,98	2,87	2,52	1,86	1,58	26,04	25,2	LTC
Cu(2,6-lut)J	42,64	42,39	28,25	28,12	4,71	4,61	3,05	2,97	21,35	21,3	B-Bande
$Cu_2(3,4\text{-lut})J_2$	52,00	52,24	17,23	19,62	2,87	2,99	1,86	1,92			LTC
Cu(3,4-lut)J	42,64	39,47	28,25	25,49	4,71	4,27	3,05	2,72	21,35	21,01	B-Bande
Cu(3,5-lut)J	42,64	42,33	28,25	28,16	4,71	4,65	3,05	2,94	21,35	19,89	LTC
Cu(4-pic)J	44,76	43,57	25,42	25,27	4,94	4,88	2,49	2,40			B-Bande
Cu(3acpy)J	40,73	40,95	26,98	26,81	4,49	4,53	2,26	2,51			B-Bande
Cu(4acpy)J	40,73	44,78	26,98	26,88	4,49	4,49	2,26	2,46			B-Bande
Cu(pip)J	46,05	44,74	21,79	21,57	5,08	4,97	3,66	3,88			R-Bande
Cu(morph)J	45,72	44,68	17,31	17,23	5,05	5,00	3,26	3,31			R-Bande
Cu(py)Br	35,90	37,41	26,99	26,76	6,29	6,26	2,26	2,20			B-Bande
$Cu_2(2\text{-pic})Br_2$	42,06	44,10	18,97	16,81	3,67	2,76	1,86	1,48			LTC
Cu(2,6-lut)Br	31,88	31,13	33,52	33,26	5,59	5,25	3,59	3,5			B-Bande
Cu(3acpy)Br	30,20	-	31,78	31,63	5,29	5,20	2,67	2,55			B-Bande
Cu(4acpy)Br	30,20	31,32	31,78	31,94	5,29	5,29	2,67	3,15			B-Bande
Cu(3acpy)Cl	16,10	16,20	38,19	38,06	6,36	5,84	3,20	2,89			B-Bande
Cu(4acpy)Cl	16,10	16,07	38,19	37,82	6,36	5,93	3,20	3,02			B-Bande

Tab. 16 Analysenergebnisse, beobachtete und berechnete Werte [%]

3. Spektroskopische Messungen

3.1. Lumineszenz- und Lumineszenzanregungsspektren

Für die Aufzeichnung der Lumineszenz- und Anregungsspektren konnte jeweils dieselbe Meßanordnung verwendet werden. Sie ist in Abb. 31 dargestellt [82]. Als Strahlungsquelle diente die Xenonhochdrucklampe XBO 450 W. Das Licht wurde zunächst durch einen ZEISS-Doppelmonochromator MM 12 spektral zerlegt, um eine monochromatische Bestrahlung der Probe zu gewährleisten.

Zur Messung der Lumineszenz wurde der Monochromator I fest auf die Wellenlänge eines Anregungsmaximums*) oder einer Schulter des Spektrums eingestellt, mit der die gesuchte Emission angeregt wurde. Das von der Probe emittierte Licht fiel in einen zweiten Monochromator II, dessen Wellenlänge während der Messung langsam den Meßbereich überstrich, und der gleichzeitig dafür sorgte, daß Erreger- und Lumineszenzlicht getrennt wurden.

Als Empfänger diente der 14-stufige Photomultiplier RCA 7265 (S-20-Kathode). Sein Ausgangssignal wurde mit einem Picoampèremeter 417 High Speed der Fa. Keithley verstärkt und mittels eines mechanischen Schreibers analog aufgezeichnet.

Bei der Registrierung der Anregungsspektren hingegen, wurde die Wellenlänge des Meßmonochromators im Lumineszenzmaximum*) festgehalten, und die Wellenlänge des Erregerlichts variiert.

Die Charakteristik des Photomultipliers ist wellenlängenabhängig; dasselbe gilt für die Intensität der Xenonlampe. Daher müssen alle Spektren korrigiert werden [83,84].

Die verwendete Bandbreite, die abhängig ist von der

---

*) Hier ist das bzgl. der Lampencharakteristik unkorrigierte Anregungsmaximum bzw. das bzgl. des Photomultipliers unkorrigierte Lumineszenzmaximum gemeint.

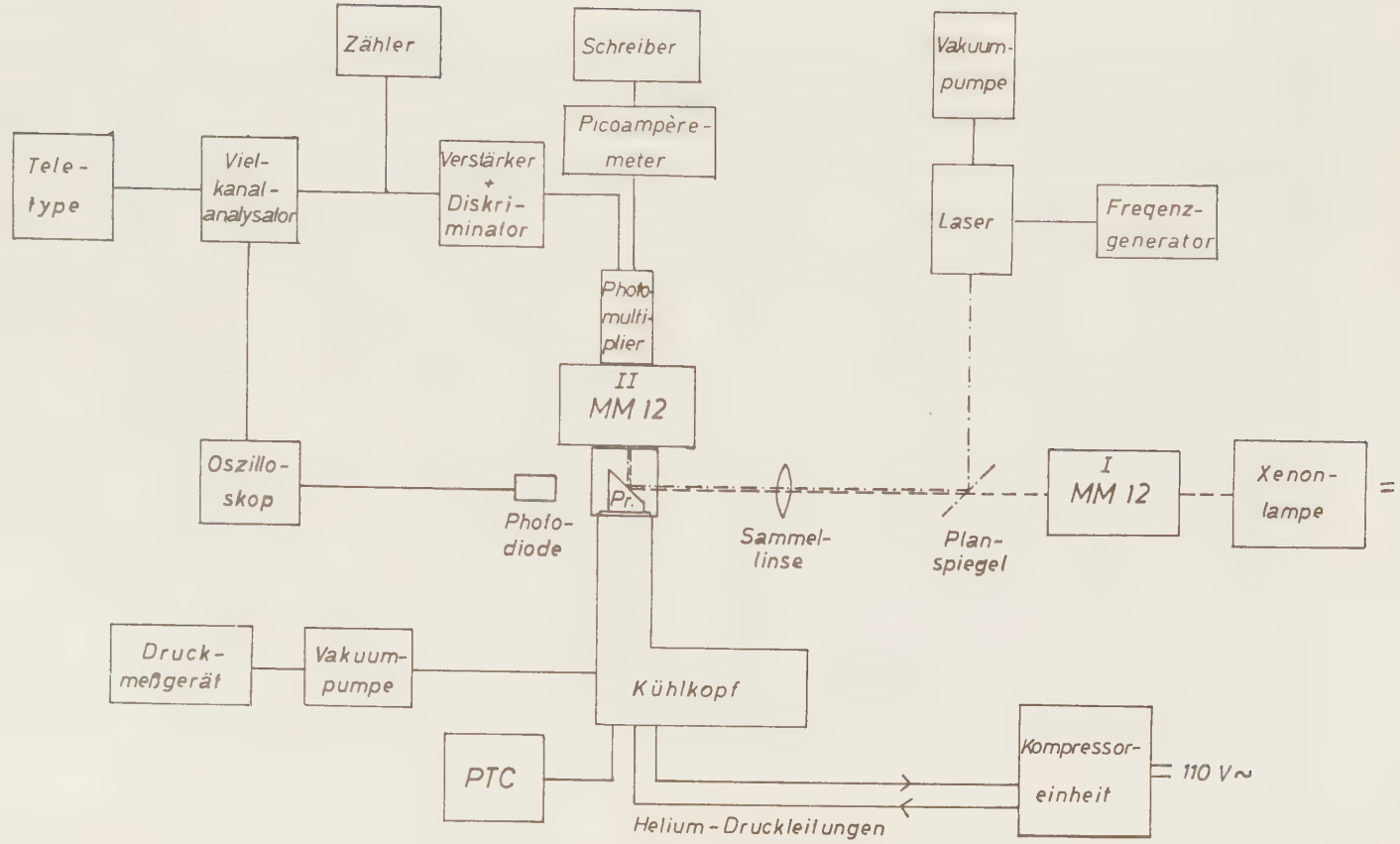


Abb. 21 Meßanordnung

gewählten Wellenlänge, der Spaltbreite des Monochromators und der Empfindlichkeit der verwendeten Geräte, betrug maximal ca. 50 cm^{-1} für die Lumineszenzspektren am Meßmonochromator und ca. 70 cm^{-1} für die Anregungsspektren am Anregungsmonochromator.

3.2 Lumineszenzabklingzeiten

Zur Lumineszenzanregung wurden, je nach der gewünschten Wellenlänge, folgende Laser eingesetzt:

a) Stickstoff-Laser der Fa. NOVOTEK, $\bar{\nu}$ = 29674 cm^{-1}, Pulshöhe 2 kW, Pulsbreite 4 nsec.

b) Durchstimmbarer Farbstoff-Laser SP 10 der Fa. MOLEKTRON mit dem Farbstoff 70350-4 PBD, $\bar{\nu}$ = 26000 cm^{-1} -27500 cm^{-1}.

c) Argon-Laser, Modell 83A der Fa. TRW- Instruments, $\bar{\nu}$ = 19435 cm^{-1}, Pulshöhe 1,6 W, Pulsbreite 6 µsec.

Die Pulsfrequenz wurde direkt aus dem Wechselstromnetz übernommen und betrug 50 Hz.

Die zu messenden Lebensdauern τ lagen alle im Bereich von 10 - 100 µsec und mußten mit steil abfallenden Lichtpulsen angeregt werden.

Das Lumineszenzlicht gelangte von der Probe in den Meßmonochromator (ZEISS, MM 12), der auf den interessierenden Emissionsbereich eingestellt war und vor allem die Aufgabe hatte, das Erregerlicht vom Meßsignal zu trennen. Dies war im vorliegenden Fall unproblematisch, da bei allen Proben eine Stokes-shift von einigen 10^3 cm^{-1} dazwischenlag, bei Bandbreiten von 13-110 cm^{-1}. Aus dem Monochromator gelangte das Signal in den Empfänger (Typ RCA 7265). Jedes einzelne ankommende Photon löste einen Spannungsstoß aus, der in Diskriminator (Fa. Ortec, Modell 463) zu einem Rechteckimpuls umgeformt und im Vielkanalanalysator (MCA, Fa. Ortec, Modell 6220) gespeichert wurde. Der Diskriminator eliminierte auch Impulse geringer Intensität, d.h. einen Großteil des sog.

"elektronischen Rauschens".
Zur Registrierung jeder Abklingkurve standen 2^8 Kanäle des MCA zur Verfügung, in denen mit Hilfe von Kernspeichern die pro Zeiteinheit ankommenden Photonen gezählt und aufsummiert werden konnten. Die Vorschaltzeit zwischen den Kanälen, die sog. Dunkelzeit, betrug ca. 5 µsec, die minimal mögliche Verweilzeit pro Kanal 10 µ sec. Das bedeutet, daß Abklingzeiten $\tau < 15$ µsec nur noch sehr ungenau oder garnicht mehr gemessen werden konnten.
Für jeden Abklingprozeß, also 50 x pro Sekunde, wurde der Speicherprozeß von neuem gestartet, und in Kanal null des MCA zurückgeschaltet. Um diesen Start mit dem einfallenden Laserblitz zu synchronisieren, mußte ein Teil seines Lichtes auf eine Photodiode fallen. Sie wurde entweder hinter die Probe in den Bereich des Laserstreulichts gestellt, oder es wurde mit Hilfe eines Quarzplättchens ein Teil des ankommenden Laserstrahls ausgeblendet und auf die Diode gelenkt. Sie erwiderte jeden Blitz mit einem negativen Spannungsimpuls. Ein Oszilloskop (Fa. TEKTRONIK, Nr.475) wandelte diesen Impuls in das für den MCA benötigte positive Signal um.
Je nach Probe und Meßtemperatur wurden bis zu 50000 Abklingkurven nacheinander gemessen und aufsummiert. Die Gesamtheit der schließlich pro Kanal digital gespeicherten Impulse - jeder von ihnen rührt von einem Photon her - gab den Abklingvorgang wieder und wurde auf einer Teletype ausgedruckt.
Die Meßapparatur ist, zusammen mit der für Lumineszenz- und Anregungsspektren, in Abb. 3 dargestellt.

3.3 Anbringung und Thermostatisierung der Proben

Die als Pulver anfallenden Testsubstanzen wurden mittels einer Wärmeleitpaste, die die Lumineszenz der Proben nicht beeinflußte, auf einem Aluminium-Proben-

teller befestigt. Dieser war über ein Indium-Metallplättchen mechanisch und wärmeleitend gut mit dem Kühlsystem verbunden. Der Kühlkopf, der die Probe enthielt, wurde aus Gründen der Wärmeisolation auf ca. $3 \cdot 10^{-3}$ Torr evakuiert.
Zur Abkühlung und Thermostatisierung der Proben stand ein Kryostat der Fa. CTi - Cryogenics, CRYOGENIC TECHNOLOGY inc., Modell 21, zur Verfügung, in Verbindung mit dem Precision Temperature Controller (PTC) der Fa. Oxford Instruments. Die Anlage gewährleistete Temperaturkonstanz und Reproduzierbarkeit der Temperaturwerte auf ±0,1 K. Die Tieftemperatureinrichtung und das Prinzip der Kühlung und Thermostatisierung sind in [82,85] genau beschrieben.

4. $F_o - F_c$ - Tabelle von [Cu(py)J]$_\infty$

In Tabelle 17 sind die aus den Reflexintensitäten gewonnenen Strukturfaktoren F_o den berechneten Werten F_c gegenübergestellt. Den einzelnen Berechnungen liegen die Strukturparameter aus Tabelle 1 sowie die Atomformfaktoren für neutrale Atome nach CROMER und MANN [86] zugrunde.

Tab. 17 F_o-F_c-Werte von $[Cu(py)J]_\infty$

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR CU(PY)J HJ-MODIFICATION, METHOD LTS PAGE 1

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
2	0	0	29	-30	-8	1	1	69	-70	-9	2	1	11	11	-10	0	2		2	9	1	2	15	-14
3	0	0	86	89	-7	1	1	66	66	-8	3	1	20	-20	-9	0	2	15	-14	-10	2	2	17	18
5	0	0	117	-121	-6	1	1	4	3	-7	3	1	14	14	-8	0	2	16	-20	-9	2	2	14	-13
6	0	0	120	124	-5	1	1	57	-56	-5	3	1	14	-15	-7	0	2	20	21	-8	2	2	19	-18
7	0	0	57	-58	-4	1	1	27	29	-3	3	1	27	25	-6	0	2	50	-52	-7	2	2	41	40
8	0	0	24	-25	-3	1	1	112	110	-2	3	1	46	-47	-5	0	2	41	-41	-6	2	2	25	-23
9	0	0	51	52	-2	1	1	187	-187	-1	3	1	28	25	-4	0	2	76	81	-5	2	2	21	-19
1	1	0	86	-84	-1	1	1	146	139	0	3	1	16	15	-3	0	2	14	-15	-4	2	2	45	45
2	1	0	51	50	0	1	1	15	14	1	3	1	50	-51	-2	0	2	195	-203	-3	2	2	83	-82
3	1	0	17	-19	1	1	1	177	-178	2	3	1	20	20	1	0	2	59	61	-1	2	2	142	135
4	1	0	38	-40	2	1	1	75	73	3	3	1	15	15	2	0	2	79	81	0	2	2	85	-82
5	1	0	25	24	3	1	1	66	66	4	3	1	23	-23	3	0	2	51	52	2	2	2	23	23
6	1	0	14	11	4	1	1	107	-106	6	3	1	16	15	4	0	2	124	-121	4	2	2	73	-75
7	1	0	36	-33	5	1	1	30	27	7	3	1	19	-19	5	0	2	131	122	6	2	2	76	77
8	1	0	20	20	6	1	1	60	61	-7	4	1	30	30	6	0	2	58	-59	8	2	2	9	-14
0	2	0	157	158	7	1	1	67	-67	-6	4	1	38	-39	7	0	2	17	-19	9	2	2	12	-12
1	2	0	113	-115	8	1	1	27	26	-5	4	1	13	12	8	0	2	22	23	0	2	2	14	15
2	2	0	8	-7	9	1	1	11	13	-4	4	1	29	31	9	0	2	8	6	-9	3	2	32	-31
3	2	0	55	55	10	1	1	16	-16	-3	4	1	53	-55	10	0	2	28	-28	-8	3	2	42	40
5	2	0	58	-62	-9	2	1	17	-16	-2	4	1	20	-24	-11	1	2	6	6	-6	3	2	26	-27
6	2	0	69	69	-7	2	1	42	42	-1	4	1	79	85	-9	1	2	21	-19	-5	3	2	25	25
7	2	0	26	-27	-6	2	1	59	-58	0	4	1	76	-77	-8	1	2	24	23	-4	3	2	50	50
9	2	0	20	21	-5	2	1	25	26	1	4	1	16	15	-7	1	2	15	-18	-3	3	2	94	-96
1	3	0	77	-80	-4	2	1	37	38	2	4	1	54	56	-6	1	2	20	-20	-2	3	2	101	102
2	3	0	79	83	-3	2	1	48	-49	3	4	1	24	-25	-5	1	2	10	13	-1	3	2	9	-12
3	3	0	8	-5	-2	2	1	51	-51	4	4	1	23	-25	-4	1	2	26	24	0	3	2	57	-59
4	3	0	51	-56	-1	2	1	131	130	5	4	1	54	56	-3	1	2	76	-73	1	3	2	45	43
5	3	0	35	38	0	2	1	138	-133	6	4	1	37	-38	-2	1	2	80	76	2	3	2	29	30
6	3	0	20	23	1	2	1	25	24	-4	5	1	7	-10	-1	1	2	10	-6	3	3	2	31	-31
7	3	0	46	-46	2	2	1	52	53	-3	5	1	9	-6	0	1	2	15	-16	4	3	2	50	50
8	3	0	31	30	3	2	1	19	-18	-2	5	1	14	18	1	1	2	82	82	5	3	2	10	11
0	4	0	10		4	2	1	39	-39	-1	5	1	5	-10	2	1	2	56	55	6	3	2	43	-44
1	4	0	31	-35	5	2	1	84	82	0	5	1	7	-8	3	1	2	67	-67	7	3	2	24	26
2	4	0	53	53	6	2	1	55	-55	1	5	1	14	16	4	1	2	27	27	-7	4	2	4	-2
4	4	0	19	-23	8	2	1	22	21	2	5	1	8	-6	6	1	2	27	-27	-2	4	2	0	-2
-9	1	1	27	27	9	2	1	7	-9	-11	0	2	13	-12	7	1	2	15	14	2	4	2	7	-5

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR CU(PY)J HT-MODIFICATION, WITHOUT LTC

H	K	L	FO	FC
5	4	2	5	2
6	4	2	3	-3
-4	5	2	11	13
-3	5	2	35	-40
-2	5	2	33	36
-1	5	2	7	-1
0	5	2	25	-28
1	5	2	20	24
2	5	2	13	11
3	5	2	29	-33
-10	1	3	32	31
-9	1	3	57	-54
-8	1	3	33	32
-6	1	3	29	-29
-5	1	3	35	-35
-4	1	3	153	150
-3	1	3	136	-138
-2	1	3	114	107
-1	1	3	77	72
0	1	3	72	-71
1	1	3	69	-67
2	1	3	148	147
3	1	3	135	-136
4	1	3	24	22
5	1	3	47	48
6	1	3	47	-48
8	1	3	32	31
9	1	3	25	-23
10	1	3	7	-1
-10	2	3	21	-20
-8	2	3	31	29
-7	2	3	31	-32
-6	2	3	9	-4
-5	2	3	61	60
-4	2	3	39	-40
-3	2	3	37	-33
-2	2	3	103	99
-1	2	3	89	-87
1	2	3	39	40
2	2	3	29	-32
3	2	3	50	-50
4	2	3	85	85
5	2	3	46	-45
6	2	3	4	-2
7	2	3	19	19
9	2	3	16	-15
-9	3	3	15	-13
-4	3	3	37	38
-3	3	3	44	-46
-2	3	3	25	23
0	3	3	19	-18
1	3	3	8	-9
2	3	3	32	33
3	3	3	29	-30
5	3	3	11	13
6	3	3	17	-17
8	3	3	9	6
-7	4	3	27	-25
-6	4	3	11	-8
-5	4	3	39	42
-4	4	3	28	-32
-3	4	3	23	-22
-2	4	3	67	66
-1	4	3	55	-56
1	4	3	41	43
2	4	3	19	-20
3	4	3	30	-31
4	4	3	52	57
5	4	3	31	-33
-4	5	3	11	-10
-3	5	3	14	17
1	5	3	4	2
2	5	3	12	-13
3	5	3	14	13
-11	0	4	35	33
-10	0	4	24	-23
-9	0	4	26	-27
-8	0	4	50	52
-7	0	4	15	14
-6	0	4	86	-87
-5	0	4	130	133
-4	0	4	20	-18
-3	0	4	153	-155
-2	0	4	183	185
-1	0	4	63	-63
0	0	4	157	-157
1	0	4	109	111
2	0	4	28	28
3	0	4	161	-166
4	0	4	139	145
5	0	4	23	-22
6	0	4	35	-37
7	0	4	20	22
8	0	4	17	18
9	0	4	37	-35
10	0	4	26	25
-11	1	4	7	3
-10	1	4	18	-15
-9	1	4	25	22
-5	1	4	24	22
-4	1	4	88	-85
-3	1	4	64	61
-1	1	4	50	-49
0	1	4	29	-27
1	1	4	61	59
2	1	4	58	-59
3	1	4	49	47
4	1	4	12	11
5	1	4	23	-22
6	1	4	6	2
7	1	4	18	18
8	1	4	15	-13
-10	2	4	6	-9
-9	2	4	13	-12
-8	2	4	26	25
-6	2	4	59	-61
-5	2	4	68	68
-4	2	4	4	-9
-3	2	4	76	-74
-2	2	4	88	83
-1	2	4	32	-30
0	2	4	61	-59
1	2	4	76	74
2	2	4	31	32
3	2	4	83	-84
4	2	4	73	74
5	2	4	18	-19
6	2	4	17	-16
7	2	4	15	13
9	2	4	23	-22
-9	3	4	30	27
-8	3	4	7	-5
-7	3	4	27	-27
-6	3	4	12	16
-5	3	4	47	45
-4	3	4	104	-102
-3	3	4	79	79
-1	3	4	50	-46
0	3	4	16	15
1	3	4	75	75
2	3	4	98	-97
3	3	4	50	48
4	3	4	11	13
5	3	4	36	-37
7	3	4	21	21
8	3	4	7	-7
-7	4	4	9	6
-1	4	4	6	7
0	4	4	6	4
-4	5	4	38	-41
-3	5	4	28	30
-1	5	4	25	-26
0	5	4	11	9
1	5	4	21	25
2	5	4	35	-34
-11	1	5	23	21
-10	1	5	36	-36
-9	1	5	24	24
-8	1	5	23	23
-7	1	5	49	-48
-6	1	5	24	-25
-5	1	5	134	133
-4	1	5	188	-186
-3	1	5	91	89
-2	1	5	60	55
-1	1	5	45	-42
0	1	5	63	-59
1	1	5	192	191
2	1	5	172	-166
3	1	5	49	48
4	1	5	43	43
5	1	5	38	-38
6	1	5	26	-26
7	1	5	55	52
8	1	5	32	-34
-9	2	5	19	18
-8	2	5	18	-17
-7	2	5	32	-32
-6	2	5	68	67
-5	2	5	49	-49

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-4	2	5	16	-16	6	4	5	24	24	0	1	6	56	56	1	3	6	103	-107	6	1	7	62	62
-3	2	5	87	83	-4	5	5	18	16	1	1	6	91	-90	2	3	6	62	65	7	1	7	39	-38
-2	2	5	46	-43	-2	5	5	12	-11	2	1	6	38	37	3	3	6	20	21	-10	2	7	11	11
-1	2	5	58	-55	-1	5	5	13	12	3	1	6	5	5	4	3	6	38	-36	-9	2	7	3	-2
0	2	5	104	103	1	5	5	14	-15	4	1	6	21	-22	6	3	6	35	34	-8	2	7	30	-28
1	2	5	36	-35	2	5	5	13	15	6	1	6	24	24	7	3	6	37	-34	-7	2	7	58	57
2	2	5	62	-64	-11	0	6	18	-17	7	1	6	23	-24	-6	4	6	6	-1	-6	2	7	57	-56
3	2	5	78	77	-10	0	6	8	-10	8	1	6	6	7	-5	4	6	6	1	-5	2	7	12	-9
4	2	5	32	-31	-9	0	6	14	15	9	1	6	9	5	-3	4	6	8	-4	-4	2	7	43	42
5	2	5	24	-24	-8	0	6	14	15	-10	2	6	9	-8	-2	4	6	7	2	-2	2	7	53	-63
6	2	5	33	31	-7	0	6	95	-98	-9	2	6	8	10	-1	4	6	5	2	-1	2	7	98	99
8	2	5	22	-21	-6	0	6	123	126	-8	2	6	17	18	1	4	6	6	2	0	2	7	46	-45
-5	3	5	36	36	-5	0	6	50	-49	-7	2	6	47	-47	2	4	6	7	0	1	2	7	23	-24
-4	3	5	43	-41	-4	0	6	36	-37	-6	2	6	72	70	3	4	6	5	3	2	2	7	47	49
-3	3	5	19	17	-3	0	6	103	102	-5	2	6	31	-29	4	4	6	7	-6	3	2	7	12	-12
-2	3	5	11	11	-2	0	6	34	32	-4	2	6	38	-37	5	4	6	8	3	4	2	7	33	-34
0	3	5	16	-17	-1	0	6	187	-185	-3	2	6	50	45	-4	5	6	22	23	5	2	7	37	37
1	3	5	43	43	0	0	6	155	154	-2	2	6	21	22	-2	5	6	27	-25	6	2	7	10	-8
2	3	5	42	-43	1	0	6	20	20	-1	2	6	101	-98	0	5	6	25	29	7	2	7	20	-18
3	3	5	11	11	2	0	6	116	-118	0	2	6	66	62	1	5	6	39	-43	8	2	7	18	17
4	3	5	12	10	3	0	6	83	84	1	2	6	5	-5	-11	1	7	17	-16	-9	3	7	4	11
5	3	5	7	-10	5	0	6	56	-57	2	2	6	62	-64	-9	1	7	37	36	-8	3	7	11	-10
7	3	5	15	12	6	0	6	35	36	3	2	6	56	56	-8	1	7	33	-33	-7	3	7	9	-9
-7	4	5	18	-20	7	0	6	20	19	5	2	6	32	-30	-7	1	7	15	-16	-6	3	7	21	21
-6	4	5	47	49	8	0	6	43	-43	6	2	6	23	20	-6	1	7	86	85	-5	3	7	23	-21
-5	4	5	32	-35	9	0	6	21	22	7	2	6	11	12	-5	1	7	95	-95	-3	3	7	16	16
-4	4	5	17	-18	-11	1	6	6	-10	8	2	6	24	-23	-4	1	7	14	13	-2	3	7	14	-9
-3	4	5	57	56	-10	1	6	13	10	-8	3	6	29	-28	-3	1	7	49	48	-1	3	7	20	-20
-2	4	5	29	-29	-9	1	6	7	-1	-7	3	6	18	18	-2	1	7	46	-45	0	3	7	42	44
-1	4	5	33	-35	-8	1	6	20	-20	-6	3	6	38	36	-1	1	7	66	-71	1	3	7	35	-34
0	4	5	61	62	-7	1	6	16	17	-5	3	6	88	-87	0	1	7	133	135	6	3	7	15	16
1	4	5	27	-26	-6	1	6	39	38	-4	3	6	61	59	1	1	7	140	-141	7	3	7	7	-12
2	4	5	36	-39	-5	1	6	52	-51	-3	3	6	11	9	2	1	7	28	26	-7	4	7	40	42
3	4	5	53	56	-4	1	6	45	44	-2	3	6	59	-58	3	1	7	44	45	-6	4	7	29	-30
4	4	5	21	-23	-2	1	6	38	-37	-1	3	6	10	8	4	1	7	17	-16	-5	4	7	9	-8
5	4	5	15	-15	-1	1	6	18	18	0	3	6	71	73	5	1	7	43	-42	-4	4	7	34	34

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
2	4	7	45	-45	-3	1	8	25	-26	-1	3	8	68	67	-6	2	9	22	-19	3	4	9	19	19
1	4	7	65	66	-2	1	8	6	-5	0	3	8	81	-84	-5	2	9	26	25	4	4	9	21	22
0	4	7	26	-27	-1	1	8	46	47	1	3	8	17	19	-4	2	9	21	21	-11	0	10	15	15
1	4	7	22	-23	0	1	8	49	-50	2	3	8	27	26	-3	2	9	94	-93	-10	0	10	22	22
2	4	7	34	37	1	1	8	23	25	3	3	8	26	-25	-2	2	9	97	96	-9	0	10	62	-62
4	4	7	26	-25	2	1	8	23	23	5	3	8	38	40	-1	2	9	28	-31	-8	0	10	53	53
5	4	7	26	27	3	1	8	15	-15	6	3	8	31	-31	0	2	9	31	-32	-7	0	10	3	-2
-3	5	7	9	-12	4	1	8	13	-12	-7	4	8	8	0	1	2	9	37	37	-6	0	10	37	-38
-2	5	7	12	11	5	1	8	23	23	-5	4	8	6	2	2	2	9	21	20	-5	0	10	6	7
0	5	7	16	-16	6	1	8	21	-19	-2	4	8	8	-1	3	2	9	61	-62	-4	0	10	99	98
11	0	8	14	-13	-10	2	8	5	5	3	4	8	8	-2	4	2	9	44	43	-3	0	10	134	-135
10	0	8	13	10	-9	2	8	12	17	-3	5	8	23	-23	6	2	9	19	-19	-2	0	10	129	142
-9	0	8	33	33	-8	2	8	56	-55	-1	5	8	26	29	7	2	9	10	12	-1	0	10	11	12
-8	0	8	86	-89	-7	2	8	51	51	0	5	8	30	-33	-9	3	9	7	-9	0	0	10	64	-66
-7	0	8	93	97	-6	2	8	5	-9	-11	1	9	13	-15	-7	3	9	15	14	1	0	10	12	-11
-6	0	8	35	-34	-5	2	8	20	-20	-10	1	9	41	41	-6	3	9	7	-9	2	0	10	95	93
-5	0	8	61	-60	-4	2	8	15	14	-9	1	9	41	-40	-4	3	9	24	23	3	0	10	109	-112
-4	0	8	10	13	-3	2	8	62	61	-7	1	9	53	54	-3	3	9	12	-12	4	0	10	43	44
-3	0	8	125	126	-2	2	8	101	-99	-6	1	9	42	-42	-2	3	9	17	-18	5	0	10	19	19
-2	0	8	195	-194	-1	2	8	81	83	-5	1	9	32	-31	-1	3	9	35	33	6	0	10	27	-28
-1	0	8	142	145	0	2	8	4	-4	-4	1	9	108	104	0	3	9	22	-22	8	0	10	19	19
0	0	8	35	-35	1	2	8	42	-44	-3	1	9	73	-68	1	3	9	6	-2	-11	1	10	13	10
1	0	8	75	-78	2	2	8	18	19	-2	1	9	73	-72	2	3	9	11	12	-10	1	10	21	-20
2	0	8	44	45	3	2	8	22	19	-1	1	9	125	126	4	3	9	13	-12	-9	1	10	11	12
3	0	8	53	56	4	2	8	47	-48	0	1	9	73	-75	5	3	9	19	19	-8	1	10	16	13
4	0	8	85	-87	5	2	8	25	24	1	1	9	15	-14	6	3	9	11	-10	-7	1	10	13	-13
5	0	8	43	43	6	2	8	9	9	2	1	9	56	56	-7	4	9	16	-17	-5	1	10	35	35
6	0	8	14	15	7	2	8	23	-20	3	1	9	10	-11	-6	4	9	18	-20	-4	1	10	57	-55
7	0	8	34	-33	8	2	8	13	10	4	1	9	47	-48	-5	4	9	24	23	-3	1	10	7	7
8	0	8	17	15	-9	3	8	27	-29	5	1	9	64	63	-4	4	9	10	12	-2	1	10	41	40
10	1	8	9	9	-8	3	8	14	13	6	1	9	32	-30	-3	4	9	56	-58	-1	1	10	44	-46
-9	1	8	18	-15	-7	3	8	31	30	7	1	9	8	-6	-2	4	9	63	65	0	1	10	4	-6
-7	1	8	11	10	-6	3	8	44	-41	8	1	9	15	13	-1	4	9	20	-20	1	1	10	26	27
-6	1	8	34	-34	-5	3	8	22	23	-9	2	9	31	-31	0	4	9	27	-27	2	1	10	26	-26
-5	1	8	20	18	-4	3	8	34	33	-8	2	9	52	50	1	4	9	28	31	4	1	10	31	31
-4	1	8	28	26	-3	3	8	54	-53	-7	2	9	24	-23	2	4	9	9	11	5	1	10	19	-19

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
7	1	10	11	9	-1	1	11	40	-39	-5	4	11	7	6	5	1	12	15	14	-8	1	13	10	11
10	2	10	14	13	0	1	11	58	-59	-4	4	11	49	-49	4	1	12	11	-10	-7	1	13	61	-61
-9	2	10	34	-34	1	1	11	86	88	-3	4	11	50	51	3	1	12	7	-4	-6	1	13	90	87
-8	2	10	32	31	2	1	11	29	-29	-1	4	11	24	-25	6	1	12	11	11	-5	1	13	55	-54
-7	2	10	5	-4	3	1	11	42	-43	0	4	11	22	21	-10	2	12	13	-17	-3	1	13	36	36
-6	2	10	32	-32	4	1	11	61	60	1	4	11	13	15	-9	2	12	12	11	-2	1	13	13	14
-4	2	10	58	58	5	1	11	20	-19	2	4	11	38	-40	-8	2	12	15	14	-1	1	13	79	-81
-3	2	10	95	-95	6	1	11	16	-16	3	4	11	32	32	-7	2	12	24	-25	0	1	13	80	81
-2	2	10	73	74	7	1	11	18	19	-10	0	12	29	-23	-6	2	12	9	11	1	1	13	27	-27
-1	2	10	5	3	-10	2	11	19	-17	-9	0	12	25	26	-5	2	12	35	37	2	1	13	30	-29
0	2	10	34	-33	-9	2	11	30	30	-8	0	12	15	15	-4	2	12	75	-75	3	1	13	31	30
2	2	10	53	55	-8	2	11	15	-14	-7	0	12	57	-57	-3	2	12	38	37	5	1	13	23	-22
3	2	10	60	-58	-7	2	11	17	-17	-6	0	12	18	15	-2	2	12	11	9	6	1	13	20	20
4	2	10	26	24	-6	2	11	30	29	-5	0	12	70	71	-1	2	12	27	-27	-9	2	13	8	5
5	2	10	6	8	-4	2	11	68	-66	-4	0	12	126	-127	0	2	12	5	-4	-8	2	13	27	-27
6	2	10	18	-19	-3	2	11	79	80	-3	0	12	81	83	1	2	12	44	43	-7	2	13	27	27
-9	3	10	13	14	-2	2	11	29	-30	-2	0	12	19	20	2	2	12	55	-55	-6	2	13	7	14
-8	3	10	18	15	-1	2	11	31	-30	-1	0	12	44	-46	3	2	12	28	29	-5	2	13	51	-51
-7	3	10	36	-37	0	2	11	25	27	0	0	12	4	2	5	2	12	15	-13	-4	2	13	37	37
-5	3	10	62	62	1	2	11	26	27	1	0	12	88	89	-9	3	12	11	10	-2	2	13	38	-38
-4	3	10	64	-63	2	2	11	56	-55	2	0	12	93	-97	-8	3	12	12	-12	-1	2	13	16	17
-3	3	10	10	13	3	2	11	45	44	3	0	12	42	44	-7	3	12	18	-18	0	2	13	25	27
-2	3	10	53	58	5	2	11	18	-17	4	0	12	8	8	-6	3	12	49	46	1	2	13	54	-52
-1	3	10	61	-59	6	2	11	8	9	5	0	12	27	-27	-5	3	12	53	-55	2	2	13	33	34
1	3	10	47	47	-7	3	11	6	2	7	0	12	23	23	-4	3	12	10	11	4	2	13	18	-18
2	3	10	44	-43	-6	3	11	17	-16	-9	1	12	4	3	-3	3	12	34	31	-7	3	13	20	-20
4	3	10	40	39	-5	3	11	29	30	-7	1	12	14	-12	-2	3	12	24	-24	-6	3	13	19	21
5	3	10	31	-30	-3	3	11	11	-8	-6	1	12	38	38	-1	3	12	19	-19	-5	3	13	12	-11
11	1	11	30	32	-2	3	11	18	19	-5	1	12	28	-27	0	3	12	54	55	-3	3	13	9	10
10	1	11	36	-35	0	3	11	8	-11	-4	1	12	15	15	1	3	12	38	-38	-1	3	13	20	-20
-8	1	11	29	28	1	3	11	21	19	-3	1	12	15	14	3	3	12	32	31	0	3	13	21	20
-6	1	11	64	-63	2	3	11	8	-9	-2	1	12	14	-15	4	3	12	19	-17	2	3	13	6	-5
-5	1	11	117	114	3	3	11	14	-12	-1	1	12	12	-12	-2	4	12	5	-3	4	3	13	5	-3
-4	1	11	68	-66	4	3	11	14	17	0	1	12	37	39	1	4	12	5	1	-6	4	13	13	12
-3	1	11	25	-26	-7	4	11	12	-15	1	1	12	28	-30	-11	1	13	22	-18	-5	4	13	34	-34
-2	1	11	75	73	-6	4	11	23	23	2	1	12	12	-9	-9	1	13	10	12	-4	4	13	30	30

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-3	4	13	9	6	6	1	14	7	-6	-2	1	15	90	-90	-4	0	16	72	73	-2	4	16	5	-1
-2	4	13	28	-31	-9	2	14	23	24	-1	1	15	81	85	-3	0	16	84	-86	-9	1	17	24	-24
-1	4	13	14	15	-3	2	14	32	-32	0	1	15	23	-23	-1	0	16	51	50	-8	1	17	31	31
0	4	13	18	18	-6	2	14	31	31	1	1	15	26	-28	0	0	16	48	-49	-7	1	17	10	-8
1	4	13	146	-39	-5	2	14	33	-31	2	1	15	25	24	2	0	16	36	35	-6	1	17	25	-24
2	4	13	23	24	-3	2	14	31	31	3	1	15	12	12	3	0	16	26	-27	-5	1	17	15	16
-11	0	14	14	-16	-2	2	14	33	-34	4	1	15	37	-37	4	0	16	10	-5	-4	1	17	18	17
-9	0	14	41	43	0	2	14	46	46	5	1	15	26	25	5	0	16	24	25	-3	1	17	57	-56
-8	0	14	55	-52	1	2	14	40	-42	-9	2	15	29	-30	-8	1	16	21	22	-2	1	17	58	58
-7	0	14	21	18	2	2	14	7	8	-8	2	15	25	25	-7	1	16	13	-14	-1	1	17	14	-13
-6	0	14	44	47	3	2	14	11	14	-6	2	15	26	-24	-3	1	16	26	-25	0	1	17	21	-19
-5	0	14	67	-69	4	2	14	13	-13	-5	2	15	22	22	-2	1	16	32	31	1	1	17	14	14
-4	0	14	5	-4	-9	3	14	11	-9	-4	2	15	21	19	-1	1	16	17	-17	2	1	17	19	18
-3	0	14	51	52	-8	3	14	18	-18	-3	2	15	46	-46	1	1	16	14	12	3	1	17	34	-33
-2	0	14	56	-58	-7	3	14	48	48	-2	2	15	23	25	3	1	16	6	-12	4	1	17	21	21
-1	0	14	13	-12	-6	3	14	43	-42	-1	2	15	20	17	4	1	16	18	15	-9	2	17	15	17
0	0	14	77	79	-4	3	14	28	28	0	2	15	41	-41	-9	2	16	28	-28	-7	2	17	19	-16
1	0	14	73	-73	-3	3	14	15	-15	1	2	15	14	17	-8	2	16	15	14	-5	2	17	31	31
2	0	14	18	17	-2	3	14	36	-36	2	2	15	11	13	-7	2	16	7	10	-4	2	17	41	-42
3	0	14	33	33	-1	3	14	62	62	3	2	15	20	-21	-6	2	16	22	-20	-3	2	17	24	24
4	0	14	16	-18	0	3	14	33	-36	-8	3	15	13	-14	-4	2	16	39	40	-2	2	17	16	16
5	0	14	13	-13	1	3	14	8	-7	-7	3	15	20	18	-3	2	16	40	-39	-1	2	17	25	-24
6	0	14	28	26	2	3	14	22	23	-5	3	15	8	-8	-2	2	16	8	6	0	2	17	4	3
-10	1	14	8	7	3	3	14	10	-9	-2	3	15	20	-23	-1	2	16	29	29	1	2	17	20	20
-9	1	14	7	-4	4	3	14	16	-14	-1	3	15	24	23	0	2	16	29	-28	2	2	17	21	-24
-8	1	14	10	-13	-1	4	14	8	-2	0	3	15	9	-7	2	2	16	21	20	-4	3	17	6	8
-7	1	14	26	27	0	4	14	8	2	2	3	15	9	8	3	2	16	16	-14	-3	3	17	15	-18
-6	1	14	37	-36	1	4	14	7	-3	-5	4	15	13	14	-8	3	16	36	31	-2	3	17	15	14
-4	1	14	23	23	-10	1	15	18	18	-3	4	15	33	-32	-7	3	16	25	-24	-10	0	18	32	-31
-2	1	14	24	-23	-9	1	15	6	5	-1	4	15	16	15	-5	3	16	24	24	-9	0	18	8	10
-1	1	14	41	43	-8	1	15	52	-52	0	4	15	32	-30	-3	3	16	31	-31	-8	0	18	10	11
0	1	14	21	-22	-7	1	15	67	68	-10	0	16	36	36	-2	3	16	48	48	-6	0	18	36	-37
2	1	14	16	16	-6	1	15	33	-33	-9	0	16	49	-49	-1	3	16	28	-27	-5	0	18	70	73
3	1	14	4	-5	-5	1	15	26	-28	-8	0	16	27	26	0	3	16	9	-8	-4	0	18	43	-44
4	1	14	14	-12	-4	1	15	35	34	-7	0	16	21	22	1	3	16	22	21	-3	0	18	10	6
5	1	14	12	12	-3	1	15	35	36	-6	0	16	26	-27	-3	4	16	6	2	-2	0	18	26	27

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
1	0	18	13	-14	2	2	18	14	-14	0	2	19	24	24	2	1	20	8	8	-1	2	21	21	24
0	0	18	26	-26	-6	3	18	20	23	1	2	19	22	-21	-7	2	20	17	-17	0	2	21	18	-19
1	0	18	41	41	-4	3	18	24	-24	-5	3	19	7	6	-6	2	20	28	31	-6	0	22	14	-15
2	0	18	21	-24	-5	3	18	34	34	-4	3	19	10	-12	-5	2	20	23	-23	-7	0	22	28	28
3	0	18	9	-8	-2	3	18	14	-14	-3	3	19	7	10	-3	2	20	16	15	-6	0	22	21	-20
4	0	18	22	18	-1	3	18	16	-13	-1	3	19	11	-7	-1	2	20	18	-17	-5	0	22	4	-5
0	1	18	5	-3	0	3	18	18	18	-9	0	20	15	15	0	2	20	25	25	-4	0	22	17	19
9	1	18	10	11	-9	1	19	14	11	-8	0	20	8	-9	1	2	20	11	-13	-2	0	22	30	-29
7	1	18	9	-7	-8	1	19	16	16	-7	0	20	27	-29	-4	3	20	21	20	-1	0	22	34	32
6	1	18	16	17	-7	1	19	35	-35	-6	0	20	51	53	-3	3	20	7	1	0	0	22	11	-13
5	1	18	7	-2	-6	1	19	25	26	-5	0	20	45	-46	-8	1	21	31	-31	-8	1	22	12	10
4	1	18	6	-13	-5	1	19	19	15	-4	0	20	4	4	-7	1	21	26	26	-6	1	22	5	-4
3	1	18	21	20	-4	1	19	49	-50	-3	0	20	27	26	-5	1	21	21	-20	-5	1	22	6	5
2	1	18	13	-13	-3	1	19	27	28	-2	0	20	8	-7	-4	1	21	9	8	-3	1	22	9	-12
0	1	18	13	11	-2	1	19	12	12	-1	0	20	27	-29	-3	1	21	16	17	-2	1	22	12	12
2	1	18	13	-12	-1	1	19	31	-31	0	0	20	44	46	-2	1	21	27	-30	-1	1	22	7	-1
3	1	18	6	11	0	1	19	11	11	1	0	20	23	-24	-1	1	21	11	13	-6	2	22	11	-12
9	2	18	9	4	1	1	19	23	21	2	0	20	9	-7	0	1	21	12	12	-5	2	22	6	-6
7	2	18	6	-2	2	1	19	31	-30	-8	1	20	10	-10	1	1	21	23	-21	-4	2	22	7	11
6	2	18	19	-20	3	1	19	18	16	-7	1	20	14	15	-7	2	21	21	19	-2	2	22	18	-15
5	2	18	33	40	-5	2	19	12	-12	-5	1	20	14	-11	-6	2	21	24	-24	-4	1	23	24	24
4	2	18	31	-30	-6	2	19	26	25	-4	1	20	8	13	-5	2	21	9	8	-3	1	23	29	-29
2	2	18	16	15	-5	2	19	32	-34	-2	1	20	9	-12	-4	2	21	7	12	-2	1	23	9	11
0	2	18	12	-14	-4	2	19	12	13	0	1	20	6	1	-3	2	21	14	-15	-5	0	24	15	18
1	2	18	23	23	-2	2	19	12	-11	1	1	20	12	-10	-2	2	21	6	-8	-3	0	24	21	-17

5. Liste der verwendeten Rechenprogramme

Im Verlauf dieser Arbeit wurden folgende Rechenprogramme verwendet:

CAD4-LP Algol-Programm zur LORENTZ- und Polarisationskorrektur der Meßwerte aus dem automatischen Einkristalldiffraktometer CAD4 der Fa. ENRAF-NONIUS, von U. MÜLLER und M. WEISHAUPT, Marburg/Tübingen 1971/76

X-RAY 67 Fortran-Programmsystem für Röntgenstrukturbestimmungen, von F.A. KUNDELL, R.V. CHASTAIN und J.M. STEWART, Maryland, USA, 1967

SHELX-76 Fortran-Programmsystem für Kristallstrukturbestimmungen, von G.M. SHELDRICK, Cambridge 1976

TAALAB Programmsystem in USASI-Fortran, zur Berechnung und zum Zeichnen von Abständen und Winkeln der Atome im Molekül, von F.-R. FUCHS, Tübingen 1977

ORTEP Fortran-Programm zur Darstellung von Kristallstrukturen mit Hilfe eines off-line Magnetband-Zeichengerätes, von C.K. JOHNSON, Oak Ridge National Laboratory Tennessee 1965 bearbeitet von E. ELBRAECHTER, P.C. HAEGELE, H. KREIBOHM und N. KRIER, Ulm 1975

Die Rechnungen mit dem Programm X-RAY 67 wurden an der Rechenanlage CDC 3300, alle übrigen Rechnungen an der Rechenanlage TR 440 des Zentrums für Datenverarbeitung der Universität Tübingen ausgeführt.

IX. ZUSAMMENFASSUNG

Das Lumineszenzverhalten von Kupfer(I)-halogen-Verbindungen mit Pyridin bzw. methyl- und acetylsubstituierten Pyridinbasen wurde untersucht. Die Elektronenübergänge werden in charakteristischer Weise von der Art der eingesetzten Base, dem Halogen, der Temperatur, und, wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, von der Kristallstruktur beeinflußt.

Aus den spektroskopischen Untersuchungen der lumineszenzthermochromen, d.h. der bei Tieftemperatur blau (B), bei Raumtemperatur rot bzw. gelb (R) emittierenden Verbindungen wird folgendes festgehalten:

Es müssen zwei emissionsfähige Terme vorhanden sein. Die B-Bande entsteht durch den Übergang eines Elektrons zwischen einem Cu-3d-Orbital und dem aromatischen π^*-System $^1A_1(d^{10}) \leftrightarrow {}^{1,3}T_2(d^9\pi^*)$. Begründet wird diese Zuordnung mit dem Auftreten der B-Bande ausschließlich in Komplexen mit aromatischen Basen, der Schwingungsstruktur der Bande und spezifischen Einflüssen der Pyridinsubstituenten.

Die R-Bande wird dem Übergang $^1A_1(d^{10}) \leftrightarrow {}^3T_2(d^9s^1)$ des Cu zugeordnet. Eine solche Anregung geht mit einer starken Expansion des Kupfers einher, die eine Verlängerung der CuX- bzw. CuL-Abstände zur Folge hat.

Substitution der Base mit elektronenschiebenden Gruppen führt zu einer kurzwelligen, mit elektronenziehenden Gruppen zu einer langwelligen Verschiebung der Spektren.

Ein Austausch des Jods durch Brom und Chlor verschiebt die Spektren ebenfalls bathochrom, da durch die veränderten Koordinationswinkel am Kupfer und die durch größere Cu..Cu-Abstände gelockerte Cu-Cu-Bindung die 3d-Elektronen destabilisiert werden.

Die lumineszenzthermochromen Verbindungen bilden zwei Gruppen: 1.) $[Cu(py)J]_4$ und Cu(3-pic)J mit der Stöchiometrie CuJ:Base=1:1. Hier ist schon bei T=15 K durch entsprechende Anregung eine Emission aus beiden lumineszenzfähigen Termen möglich.

Bei den übrigen Verbindungen treten R- und B-Bande alternativ in Abhängigkeit von der Temperatur auf und erreichen nur im Umwandlungsbereich beide eine meßbare Intensität. Aufgrund der Abklingzeiten, Oszillatorenstärken und Extinktionskoeffizienten kann es sich nur um teilweise erlaubte Elektronenübergänge handeln.
Die Lumineszenzthermochromie (LTC) ist hier an eine Stöchiometrie CuX:Base=2:1 gebunden; die Kristallstruktur der Verbindungen ist noch unbekannt. 1:1-Verbindungen derselben Komponenten haben die Eigenschaft der LTC verloren und lumineszieren nur blau.
Aus den relativen Bandenintensitäten im Umwandlungsbereich wurden mit Hilfe des Arrhenius-Formalismus die Aktivierungsenergien für die Lumineszenzumwandlung berechnet und ein kinetisches Modell für die Besetzung der emittierenden Terme erstellt. Die Besetzung des R-Terms ist eine Folgereaktion der Besetzung des B-Terms, wie aus der An- und Abklingphase der Lebensdauerkurve hervorgeht. B-Emission und Besetzung des R-Terms mit anschließender R-Emission sind Konkurrenzreaktionen.

Je nach den Herstellungsbedingungen entstehen aus CuJ und Pyridin zwei Strukturisomere. Die schon bekannte lumineszenzthermochrome Modifikation kristallisiert in tetrameren Clustern. Die Kristallstruktur der neu gefundenen, bei allen Untersuchungstemperaturen blau leuchtenden Modifikation wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durch PATTERSON- und Differenz-FOURIER-Synthesen bestimmt. Sie kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P\,2_1/c$ mit den Gitterkonstanten a=918,2pm, b=420,4 pm, c=1904,9 pm und $\beta=111{,}56^{\circ}$. Ihre Moleküle bestehen aus gewinkelten unendlichen Cu-J-Doppelketten mit tetraedrischer Koordination des Kupfers durch ein N- und drei J-Atome. Das Jod bildet die Spitze einer trigonalen Pyramide. Damit ist die Koordinationszahl und die direkte Umgebung jedes Atoms in beiden Isomeren gleich. Eine Phasenumwandlung im Festkörper wurde nicht beobachtet.

Die Ursache der LTC liegt in der unterschiedlichen Gleichgewichtsgeometrie von elektronischem Grund- und Anregungszustand. Der R-Term wird nur bei hinreichender Beweglichkeit der Atome gegeneinander lumineszenzfähig. Dies ist bei den tetrameren Clustern schon bei T=15 K gegeben, wird bei den übrigen lumineszenzthermochromen Verbindungen durch Zufuhr thermischer Energie, und bei den leiterartigen Verbindungen überhaupt nicht erreicht.

Abschließend wird bemerkt:
Bei vorhandener LTC werden durch Veränderung von Halogen und Aromat die Anregungs- und Emissionsbandenlagen verschoben und die Aktivierungsenergien für die Umwandlung verändert. Die Auswirkungen unterschiedlicher Halogen- und Stickstoffliganden sind aber insofern viel gravierender, als ihre jeweilige Kombination eine Kristallstruktur mit mehreren emissionsfähigen Termen überhaupt entstehen läßt oder nicht.

X. LITERATURVERZEICHNIS

[1] H.D. HARDT, H.D. DeAHNA, Nat.wiss. 57, 244 (1970)

[2] H.D. HARDT, H. GECHNIZDJANI, Z. anorg. allg. Chem. 393, 321 (1972)

[3] H.D. HARDT, A. PIERRE, Z. anorg. allg. Chem. 402, 107 (1973)

[4] H.D. HARDT, H. GECHNIZDJANI, Inorg. Chim. Acta, 15, 47 (1975)

[5] H.D. HARDT, Chem. Exp. Didakt. 2, 265 (1976)

[6] H.D. HARDT, H. GECHNIZDJANI, Z. anorg. allg. Chem. 397, 23 (1973)

[7] H.D. HARDT, H. GECHNIZDJANI, A. PIERRE, Nat.wiss. 59, 363 (1972)

[8] H.D.HARDT, A. PIERRE, Z. anal. Chem. 265, 337 (1973)

[9] H.D. HARDT, A. PIERRE, Nat.wiss. 60, 200 (1973)

[10] M. RADJAIPOUR, D. OELKRUG, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 159 (1978)

[11] C.L. RASTON, A.H. WHITE, J. Chem. Soc.,Dalton 2153 (1976)

[12] A.U. MALIK, J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 2106 (1967)

[13] H.D. HARDT, H. GECHNIZDJANI, Z. anorg. allg. Chem. 397, 16 (1973)

[14] M.A.S. GOHER, Nat.wiss. 62, 237 (1975)

[15] H.D. HARDT, Nat.wiss. 61, 107 (1974)

[16] M.R. CHURCHILL, K.L. KALRA, J. Amer. Chem. Soc. 95, 5772 (1973)

[17] M.R. CHURCHILL, K.L. KALRA, Inorg. Chem. 13, 1065 (1974)

[18] M.R. CHURCHILL, B.G. deBOER, S.J. MENDAK, Inorg. Chem. 14, 2041 (1975)

[19] B.K. TEO, J.C. CALABRESE, J. Amer. Chem. Soc. 97, 1256 (1975)

[20] T.C. WADDINGTON, Trans. Faraday Soc., 55, 1531 (1959)

[21] J.M. CRABTREE, C.S. LEES, K. LITTLE, J. inorg. nucl. Chem. 1, 213 (1955); R.A. KENT, J.D.McDONALD, J. Phys. Chem. 70, 874 (1966)

[22] F. KOHLRAUSCH, Z.Phys.Chem. 44, 197 (1903)
[23] J.T. YOKE III, J.F. WEISS, G.TOLLIN, Inorg. Chem. 2, 1210 (1963)
[24] J.R. CLIFTON, J.T. YOKE, Inorg. Chem. 5,1630 (1966)
[25] H. HARTL, Berlin, persönliche Mitteilung
[26] B.R. JAMES, R.J.P. WILLIAMS, J. Chem. Soc., 2007 (1961)
[27] CHATT, Chemistry of the Coordination Compounds, Pergamon Press, London, p. 515 (1958)
[28] M. HEYMAN, V.T. BANDURCO, J.P. SNYDER, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 297 (1971)
[29] M. MASSAUX, M.J. BERNARD, Acta Cryst. B27,2419 (1971)
[30] J.D. BROWN, J.D. DUNITZ, Acta Cryst. 13, 28 (1960)
[31] M.R. CHURCHILL, K.L. KALRA, Inorg. Chem. 13, 1427 (1974)
[32] M.R. CHURCHILL, B.G. deBOER, D.J. DONOVAN, Inorg. Chem. 14, 617 (1975)
[33] A. CAMUS, G. NARDIN, L. RANDACCIO, Inorg. Chim. Acta 12, 23 (1975)
[34] M.R. CHURCHILL, K.L. KALRA, Inorg. Chem. 13,1899(1974)
[35] M.R. CHURCHILL, F.J. ROTELLA, Inorg. Chem. 16, 3267 (1977)
[36] D.F. LEWIS, S.J. LIPPARD, P.S. WELCKER, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3805 (1970)
[37] V.G. ALBANO, P.L. BELLON, G. CIANI, M. MANASSERO, J. Chem. Soc., Dalton, 171 (1972)
[38] V.G. ALBANO, P. BELLON, M. SANSONI, J. Chem. Soc. (A), 2420 (1971)
[39] N.C. BAENZIGER, C.F. RICHARDS, J.R. DOYLE, Inorg. Chem 3, 1529 (1964)
[40] R.W.G. WYCKOFF, Crystal Structures, Vol.I, 2nd ed., (1970), Interscience Publishers, New York, London, Sidney, p.110
[41] International Tables for X-Ray Crystallography, Vol.I (1968), p. 99
[42] M.R. CHURCHILL, B.G. deBOER, Inorg. Chem. 14, 2502 (1975)

[43] R.W.G. WYCKOFF, Crystal Structures, Vol.IV, 2nd ed., (1970), Interscience Publishers, New York, London, Sidney, Toronto, p.531
[44] G. GEISELER, H.SEIDEL, Die Wasserstoffbrückenbindung, Vieweg (1977), Reihe Wissenschaft
[45] V. SCHRAMM, K.F. FISCHER, Nat.wiss. 61, 500 (1974)
[46] V. SCHRAMM, Inorg. Chem. 17, 714 (1978)
[47] M. MASSAUX, M.J. BERNARD, M.T. LeBIHAN, Bull. Soc. Franç. Minér. Crist. 92, 118 (1969)
[48] R. GRAZIANI, G. BOMBIERI, E.FORSELLINI, J. Chem. Soc. (A), 2331 (1971)
[49] L.E. McCANDLISH, E.C. BISSELL, D. COUCOUVANIS, J.P. FACKLER, K.KNOX, J. Amer. Chem. Soc. 90, 7357 (1968)
[50] F.J. HOLLANDER, D. COUCOUVANIS, J. Amer. Chem. Soc. 96, 5646 (1974)
[51] F.J. HOLLANDER, M.L. CAFFERY, D. COUCOUVANIS, J. Amer. Chem. Soc. 96, 4682 (1974)
[52] G.A. BOWMAKER, L.D. BROCKLISS, C.D. EARP, R. WHITING Aust. J. Chem. 26, 2593 (1973)
[53] G.A. BOWMAKER, G.R. CLARK, D.K.P. YUEN, J. Chem. Soc., Dalton, 2329 (1976)
[54] J.M. GUSS, R. MASON, K.M. THOMAS, G. van KOTEN, J.G. NOLTES, J. Organomet. Chem. 40, C79 (1972)
[55] M.R. CHURCHILL, S.A. BEZMAN, J.A. OSBORN, J. WORMALD, Inorg. Chem. 11, 1818 (1972)
[56] G.R. VRANKA, E.L. AMMA, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4270 (1966)
[57] N. MARSICH, G. NADIN, L. RANDACCIO, J. Amer. Chem. Soc. 95, 4053 (1973)
[58] M.G.B. DREW, D.A. EDWARDS, R. RICHARDS, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 124 (1973); M.G.B. DREW, R. RICHARDS, J. Chem. Soc., Dalton, 2463 (1973)
[59] M.R. CHURCHILL, S.A. BEZMAN, Inorg. Chem. 13, 1418 (1974)
[60] J.A.J. JARVIS, B.T. KILBOURN, R. PEARCE, M.F. LAPPERT, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 475 (1973)

[61] J.M. GUSS, R. MASON, J. SØTOFTE, G.van KOTEN, J.G. NOLTES, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 446 (1972)
[62] P.K. MEHROTRA, R. HOFFMANN, Inorg. Chem. 17, 2187 (1978)
[63] C.E. MOORE, Atomic Energy Levels, U.S. Nat. Bur. DATA Ser.No. NBS (U.S. GPO, Washington,D.C., Vol. II (1949)
[64] J. SIMONETTI, D.S. McCLURE, Phys. Rev. B 16, 3887 (1977)
[65] J. YAMAZAKI, K. SUSHIDA, H. BABA, J. Luminescence 18/19, 425 (1979)
[66] C.K. JØRGENSEN, in V. GUTMANN, Int. Rev. of Halogen Chemistry, Springer Verlag (1966)
[67] M.K. DeARMOND, J.E. HILLIS, J. Chem. Phys. 54, 2247 (1971)
[68] R.J. WATTS, G.A. CROSBY, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2606 (1972)
[69] K.K. INNES, J.P. BYRNE, J.G. ROSS, J. Molek. Spektr. 22, 125 (1967)
[70] M.S. WRIGHTON, H.B. ABRAHAMSON, D.L. MORSE, J. Amer. Chem. Soc. 98, 4105 (1976)
[71] L. PAULING, Nature of the Chemical Bond, 3rd ed, Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y. (1967), p.246,410
[72] A.B.P.LEVER, Inorg.Electronic Spectroscopy,Monogr.I in M.F.LAPPERT,Phys.Inorg.Chem., Elsevier Publishing Company, Amsterdam,London, N.Y. (1968) p.246
[73] C.TUBANDT, E.RINDTORFF, W.JOST, Z.anorg.Ch.165,199(1927)
[74] W. BILTZ, W. STOLLENWERK, Z. anorg. Chem. 119, 97 (1921)
[75] H.D. DeAHNA, H.D. HARDT, Z. anorg. allg. Chem. 387, 61 (1972)
[76] D. OELKRUG, W. HILLER, E. EITEL, J. STRÄHLE, in Vorbereitung
[77] Organikum, Org.-chem. Grundpraktikum, 11. Aufl., VEB Dt. Verlag der Wissenschaften, Berlin (1972),701/2
[78] Nachr. Chem. Tech. 16, 260 (1968)

[79] W. SCHÖNIGER, Mikrochim. Acta (Wien), p.123 (1955) und p. 869 (1956)
[80] W. SCHÖNIGER; Mikrochim Acta, p. 866 (1961)
[81] T. LEIPERT, Mikrochem., Pregl-Festschrift,p.266 (1929)
[82] E. EITEL, Staatsexamensarbeit, Universität Tübingen (1976)
[83] E. LIPPERT, W. NÄGELE, J. SEIBOLD-BLANKENSTEIN, U. STAIGER, W. VOSS, Z. anal. Chem.170, 1 (1958)
[84] M. RADJAIPOUR, Diplomarbeit, Univ. Tübingen (1970)
[85] CTi Cryodyne Cryocooler-Manual
[86] D.T. CROMER, J.B. MANN, Acta Cryst. A24, 321 (1968)

L E B E N S L A U F

Am 13. April 1952 wurde ich, Erika Eitel, als erstes Kind des Handelsvertreters Werner Eitel und seiner Ehefrau Gertrud, geb. Eble, in Stuttgart geboren.
Von April 1959 bis April 1963 besuchte ich die Grundschule in Stuttgart, anschließend das humanistische Hölderlingymnasium, ebenfalls in Stuttgart, wo ich am 14. Juni 1971 die Reifeprüfung ablegte.

Im Wintersemester 1971/72 begann ich mit dem Studium der Chemie, Biologie und Sportwissenschaft an der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen. Am 27. Juli 1973 bzw. 9. April 1975 legte ich die Zwischenprüfungen ab. Von Juli 1975 bis Januar 1976 fertigte ich unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. D. Oelkrug meine Wissenschaftliche Arbeit an mit dem Thema: "Tieftemperaturphosphoreszenz von Hexacyanocobaltaten(III)". Am 13. Juni 1977 bestand ich die Wissenschaftlichen Prüfungen für das Lehramt an Gymnasien in den Hauptfächern Chemie und Biologie, am 8. Dezember 1977 die Erweiterungsprüfung im Nebenfach Sportwissenschaft. Während und im Anschluß an das Studium war ich mehrere Monate als wissenschaftliche Hilfskraft am Lehrstuhl für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen beschäftigt.

Seit Oktober 1977 arbeite ich an meiner Dissertation über das Thema: "Lumineszenzthermochromie von Kupfer(I)-halogen-Verbindungen mit organischen Stickstoffbasen - Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse" unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. D. Oelkrug am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen.

Meine akademischen Lehrer waren - außer Herrn Prof. Dr. D. Oelkrug - die Professoren und Dozenten D. Ammermann, H. Bausinger, E. Bayer, F.-W. Bentrup, E. Betz, E. Bünning, H. Gabler, F. Gönnenwein, K.G. Grell, O. Grupe, W. Harder, H. Haselmann, V. Hoffmann, D. Jeschke, S. Kemmler-Sack, H. Krüger, D. Krug, E. Kulzer, U. Kunze, E. Lindner, I.-P. Lorenz, H. Mauser, H. Metzner, F.-P. Möhres, E. Müller, H. Netzel, G. Neuweiler, H. Ninnemann, H. Oberhammer, F. Oberwinkler, G. Pausewang, H. Rau, A. Rieker, W. Rüdorff, B. Schwemmle, F.F. Seelig, W. Seyffert, H. Stegmann, J. Strähle, H. Straub, H. Suhr, W. Voelter, K. Wegmann, S. Winkler, H. Zähner, W. Zeil, K.-P. Zeller, K. Zetsche, W. Zimmermann.

Gesamtherstellung: Drucken + Werben GmbH · Lowenstr. 94 · 7000 Stuttgart 70 · Tel. 07 11/76 49 59